

This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

**Usage guidelines**

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

**About Google Book Search**

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`



E. BIBL. RADCL

Chem. Per. 53.

Per. 193 e. 2 [illegible]

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

# BULLETIN

DE LA

# SOCIÉTÉ CHIMIQUE

Digitized by Google

PARIS. — IMPRIMERIE PILLET FILS AINÉ

5, RUE DES GRANDS-AUGUSTINS

Digitized by Google

# BULLETIN

MENSUEL

DE LA

# SOCIÉTÉ CHIMIQUE

## DE PARIS

COMPRENANT

LE COMPTE RENDU DES TRAVAUX DE LA SOCIÉTÉ

ET

L'ANALYSE DES MÉMOIRES DE CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE

Publiés en France et à l'Étranger

PAR MM.

J. BOUIS, PH. DE CLERMONT, P. P. DEHÉRAIN, CH. FRIEDEL,
AIMÉ GIRARD, CHARLES GIRARD, HENNINGER,
FÉLIX LE BLANC, A. RICHE, G. SALET, P. SCHÜTZENBERGER,
G. VOGT, E. WILLM & AD. WURTZ

---

ANNÉE 1871

2e SEMESTRE. — NOUVELLE SÉRIE. TOME XVI

---

LIBRAIRIE HACHETTE ET Cie

à Paris, 79, boulevard Saint-Germain

LONDRES, 18, KING WILLIAM STREET, STRAND

LEIPZIG, 3, KÖNIGS-STRASSE

1871

*TREIZIÈME ANNÉE*

Digitized by Google

Digitized by Google

# BULLETIN

DE LA

# SOCIÉTÉ CHIMIQUE

## DE PARIS

### EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES.

SÉANCE DU 3 NOVEMBRE 1871.

*Présidence de M. Friedel.*

Correspondance imprimée : *Sull' ozono*, Note e Reflessioni, di Gius. Bellucci. — *Azione del permanganato di potassio sull' aspargina*, per G. Campani. — *Determinazione quantitativa degl' acidi solforozo e solfidrico nei prodotti della combustione delle ligniti piritose*, di C. Giannetti. — *Di un fatto chimico che rileva gli errori commessi nella ricerca del glucoso*, di Egidio Pollacci. — *Ueber die Erregbarkeits-Veraenderungen im Electrotonus und die Fortpflanzungs-geschwindigkeit der Nervenerregung*, par M. Wundt.

M. Bouis dépose sur le bureau, de la part de M. Le Blanc, un exemplaire du *Mémoire sur l'énergie des piles à deux liquides* et un exemplaire de la *Notice sur les travaux scientifiques de M. Félix Le Blanc.*

M. Troost présente un ouvrage intitulé : *Etat actuel de la métallurgie du plomb en Angleterre, d'après le docteur Percy*, par M. A. Ronna.

M. Bérard rend compte d'un Mémoire de M. Horsin-Déon sur les sucrates de chaux. L'auteur y détermine les conditions dans lesquelles les solutions de sucrate de chaux se coagulent par la chaleur. Ces conditions dépendent à la fois de la composition et de la densité des solutions. La combinaison qui se précipite par l'action de la chaleur est du sucrate tribasique.

M. Lauth présente un travail de MM. Scheurer-Kestner et Meunier



Digitized by Google

sur la chaleur de combustion des houilles de Bwlf et Powel, dont l'emploi est particulièrement avantageux pour la production de la vapeur. Les conclusions de ces expériences s'accordent avec les précédentes, à savoir, que leur chaleur de combustion est supérieure à la somme des chaleurs de combustion de leurs éléments, et que généralement leur pouvoir calorifique est d'autant plus élevé qu'elles renferment plus de carbone fixe.

M. Maumené cite à l'appui de ses théories les analyses de l'oxyde des battitures, et du chlorure de cuivre obtenu par la combustion du cuivre dans le chlore.

M. Dehérain communique à la Société le résultat de ses travaux sur l'absorption de l'azote par les plantes. Deux opinions sont en présence, relativement à cette absorption d'azote. D'après l'une, qui a été soutenue par M. G. Ville, les plantes puisent directement dans l'atmosphère l'azote nécessaire à leur développement. D'après l'autre opinion, c'est uniquement à la terre arable que les plantes demandent leur azote. Or la quantité d'azote contenue dans le sol ne va pas en s'épuisant, et les phénomènes météorologiques ne suffiraient pas à lui restituer l'azote pris par les plantes; cette restitution est due à l'azote de l'air qui s'unit à l'oxygène. On sait que l'hydrogène, en brûlant dans l'air, entraîne l'oxydation d'une certaine quantité d'azote, et qu'il se forme de l'acide azotique. La porosité est également une condition favorable à cette oxydation; mais elle est insuffisante; ainsi le biscuit de porcelaine ne la produit pas, mais bien la brique pilée, ce qui tient à ce que cette dernière renferme des matières incomplétement oxydées, et dont l'oxydation entraîne celle de l'azote. La terre arable est dans les mêmes conditions. C'est pour démontrer ce fait que M. Dehérain a entrepris les expériences suivantes: La terre ou la substance à expérimenter a été enfermée dans des matras de verre, avec une atmosphère formée de parties égales d'oxygène et d'azote, et chauffée au bain-marie. Les matières employées étaient: la matière noire de la terre arable, dissoute dans la potasse; l'humus du vieux bois, la matière noire du purin, avec de l'ammoniaque ou de la potasse; enfin, la glucose avec de l'ammoniaque; ce dernier mélange réussit le mieux. Dans toutes ces expériences, l'oxygène se trouve complétement absorbé, ainsi qu'une certaine quantité d'azote; ce dernier se transforme en acide azotique, qui est ensuite réduit par la matière organique. C'est donc là le rôle réel du fumier, qui ne vaut pas seulement par la quantité d'azote qu'il renferme, mais aussi par celui qu'il est capable de fixer.

Digitized by Google

M. Lemaire ne croit pas que les expériences de M. Dehérain prouvent l'absorption de l'azote par la terre arable, car ces expériences ont été faites dans des conditions d'alcalinité et autres qui ne se présentent pas dans la nature. M. Dehérain répond qu'il tenait surtout à démontrer la possibilité de la fixation d'azote, et qu'il pense l'avoir démontrée.

MM. Friedel et Silva, poursuivant leurs recherches sur divers isomères appartenant au groupe propylique, ont étudié l'action du chlore sur le chlorure d'isopropyle. Ils ont reconnu que cette action, convenablement ménagée par une série de distillations par lesquelles ils ont isolé à mesure les produits chlorés formés, fournit à la fois deux chlorures $C^3H^6Cl^2$ isomériques. La distillation permet de séparer nettement le méthylchloracétol et le chlorure de propylène. C'est le premier cas où, dans une chloruration opérée sur des corps de la série grasse, on a obtenu, d'une manière certaine, deux isomères. Ce fait présente donc un certain intérêt et tend à faire voir que la production des isomères n'est pas due à la réaction elle-même, mais aux relations de saturation des atomes substitués. Les auteurs ont réussi à obtenir, à l'aide d'un mode particulier de chloruration, un seul des deux isomères. Le protochlorure d'iode, chauffé en vase clos, à 100°, avec le chlorure d'isopropyle, fournit uniquement le chlorure de propylène.

On connaît déjà d'autres faits, en particulier ceux étudiés par M. Jungfleisch dans son beau mémoire sur les benzines chlorées, qui mettent en évidence une différence entre l'action chlorurante du chlore et celle du chlorure d'iode. Cette différence d'action peut être interprétée, semble-t-il, de la manière suivante : Lorsque le chlorure d'iode agit sur un composé hydrogéné, c'est d'abord en fournissant de l'acide chlorhydrique et en formant un corps iodo-substitué. Ce dernier est décomposé par l'excès de chlorure d'iode, avec formation d'un produit de substitution chloré, et avec mise en liberté d'iode. On voit ainsi comment les produits des deux actions peuvent être tout à fait différents.

M. Schutzenberger rappelle l'action du chlorure d'iode sur le phénol. Suivant les proportions employées, cette action fournit du phénol mono-, bi-, tri-, tétra- et même penta-iodé. Ces faits sont parfaitement d'accord avec ceux observés par MM. Friedel et Silva.

M. Grimaux rend compte d'expériences entreprises avec M. Vogt sur l'action de l'azotate d'éthyle sur l'urée. Ils ont obtenu un corps présentant absolument les mêmes caractères que l'acide parabanique, mais qu'ils n'ont pas encore analysé.

Digitized by Google

SÉANCE DU 17 NOVEMBRE 1871.

*Présidence de M. Friedel.*

MM. DE COPPET et S. DE UGARTE sont nommés membres résidants.

Le Secrétaire communique une lettre de M. de Koninck signalant un abus du nom de la Société chimique, dirigé contre lui, relativement à un travail sur la Bryonicine. Les *observations* publiées *faussement* sous le couvert de la Société chimique ont trait à l'identité de la bryonicine avec la nitronaphtaline. M. de Koninck, tout en reconnaissant cette identité, proteste contre la forme donnée à ces observations. C'est un devoir de la Société de blâmer publiquement l'abus qui a été fait de son nom.

M. le Secrétaire perpétuel de l'Académie de Harlem, M. DE BAUMHAUER, demande l'échange des publications de l'Académie de Harlem avec celles de la Société chimique, depuis leur origine.

La Société industrielle d'Amiens demande également l'échange des publications.

La Société procède au renouvellement partiel de son Bureau et de son Conseil pour la fin de l'année 1871 et pour l'année 1872.

M. SCHUTZENBERGER est élu président.

MM. WURTZ et DEHÉRAIN sont nommés vice-présidents.

Sont nommés membres du Conseil : MM. FRIEDEL, BERTHELOT, CORNU, GIRARD et DEVILLE.

Le Bureau et le Conseil sont donc ainsi constitués :

| | |
|---|---|
| *Président d'honneur,* | MM. DUMAS. |
| *Président annuel,* | SCHUTZENBERGER. |
| *Vice-présidents,* | LAMY, LAUTH, WURTZ et DEHÉRAIN. |
| *Secrétaires,* | BOUIS et WILLM. |
| *Vice-secrétaires,* | SALET et TERREIL. |
| *Trésorier,* | CAVENTOU. |
| *Archiviste,* | JUNGFLEISCH. |
| *Membres du Conseil,* | BERTHELOT, DE CLERMONT, CLOEZ, CORNU, DEBRAY, DEVILLE, FRIEDEL, Arm. GAUTIER, Ch. GIRARD, LE BLANC, PERSONNE, WYROUBOFF. |
| *Membres du Conseil non résidants,* | DESSAIGNES, FAVRE, KUHLMANN, MALAGUTI. |

M. SCHUTZENBERGER prend place au fauteuil et remercie M. Friedel, président sortant, au nom de la Société, des soins qu'il a apportés dans la gestion des affaires de la Société.

Digitized by Google

M. Ritter a répété les expériences de M. Béchamp sur la transformation des matières albuminoïdes en urée; ces expériences lui ont donné des résultats satisfaisants, et il présente à la Société des cristaux d'urée, d'oxalate d'urée et d'azotate d'urée obtenus ainsi. C'est donc à tort que plusieurs chimistes allemands ont révoqué en doute les assertions de M. Béchamp.

M. Dehérain cite des expériences qu'il a faites autrefois dans le même but, et qui lui ont fourni des cristaux ressemblant à l'urée.

M. Wurtz a également fait répéter ces expériences au laboratoire de l'Ecole de médecine. M. Dobroslawin avait obtenu des cristaux blancs, différents de l'urée, mais il n'avait pu constater la formation de ce dernier corps; les événements ont mis fin à ces recherches.

M. Dehérain revient sur ses expériences relatives à la fixation de l'azote par le sol. L'objection soulevée par M. Lemaire, dans la dernière séance, perd beaucoup de son importance par ce fait que, dans certaines expériences faites avec la glucose et l'ammoniaque, l'alcalinité du mélange disparaît, car on y trouve de l'acide carbonique libre, tandis que l'ammoniaque a disparu.

M. Friedel communique un travail de M. de Clermont sur l'action de l'anhydride sulfurique sur l'acide pyruvique; il se forme dans ce cas de l'acide sulfopyruvique qui a pour constitution :

$$\begin{array}{l} C\begin{cases} SO^3H \\ H^2 \end{cases} \\ | \\ CO \\ | \\ CO.OH \end{array}$$

M. Wurtz rappelle que l'acide sulfacétique de M. Melsens et le sulfate de carbyle

$$C^2H^42SO^3 = \begin{array}{l} CH^2SO^3H \\ | \\ CH^2SO^3H \end{array}$$

sont analogues au produit obtenu par M. de Clermont.

M. Friedel communique également un travail de M. Duclaux sur le dosage de petites quantités de cuivre et sur la présence de ce métal dans le cacao et le chocolat.

---

SÉANCE DU 1er DÉCEMBRE 1871.

*Présidence de M. Schutzenberger.*

M. Raulin, docteur ès sciences, agrégé de l'Université, est nommé membre résidant.

Digitized by Google

La Société reçoit une brochure intitulée : *On protoplasmic Life*, par M. C. Calvert.

La Bibliothèque a reçu de M. Ch. Lauth un certain nombre de volumes intéressants, parmi lesquels une portion importante du *Polytechnisches Journal* de Dingler et des *Annales du Génie civil*.

M. Riban présente à la Société un nouveau carbure d'hydrogène polymère de l'essence de térébenthine, le tétratérébène $C^{40}H^{64}$, qu'il obtient par l'action du protochlorure d'antimoine sur l'essence de térébenthine. Ce nouveau carbure est solide, parfaitement transparent, presque incolore. Il se forme également dans des réactions déjà connues, telles que celles de l'acide sulfurique et du fluorure de bore sur l'essence de térébenthine. Il donne, avec les acides chlorhydrique et bromhydrique, un dichlorhydrate $C^{40}H^{64},2HCl$ et un dibromhydrate $C^{40}H^{64},2HBr$.

Le tétratérébène peut aussi être dérivé directement du térébène et du colophène par une action convenable du chlorure d'antimoine. Inversement, si on le soumet à la distillation sèche, il donne naissance à du colophène et à un carbure plus volatil, probablement de l'isotérébenthène.

La production du tétratérébène est accompagnée d'une coloration dont l'auteur a tiré parti pour caractériser les carbures térébiques. Si l'on plonge en effet une perle de protochlorure d'antimoine dans la vapeur d'un carbure térébique, il se produit une coloration rouge orangé vif qu'il considère comme tout à fait caractéristique. Cette réaction est extrêmement sensible; elle ne se produit pas avec les autres carbures d'hydrogène connus.

L'acétylène et l'anthracène donnent des réactions colorées d'un autre ordre. La naphtaline fournit une coloration rose-violet très-riche, mais qui ne se produit plus lorsque cette substance a été longuement purifiée des traces d'impuretés qu'elle contient.

M. Riban continue l'étude du tétratérébène et des colorations que peuvent donner les carbures d'hydrogène avec le protochlorure d'antimoine. Il présentera très-prochainement à la Société chimique le résultat de ses travaux sur ce sujet.

M. G. Lemoine résume ses recherches expérimentales sur la *transformation réciproque des états allotropiques du phosphore* effectuée à une même température de 440°. Quel que soit celui des deux états dont on parte, on constate l'existence d'une même *limite*, correspondant à une certaine tension de vapeur, comme dans les phénomènes de dissociation. Dans la plupart des cas, la transformation est assez lente pour

Digitized by Google

permettre de déterminer en outre l'influence du temps, la vitesse de la réaction.

M. Lemoine développe ensuite la théorie à laquelle ces expériences l'ont conduit pour l'interprétation des *réactions simples limitées par l'action inverse*. Il définit d'abord la vitesse des réactions simples non limitées, par exemple, de celles où un corps se décompose par la chaleur et de celles où deux corps se combinent directement. Dans le cas de la dissociation, comme dans le cas de la transformation allotropique du phosphore, deux réactions inverses s'exercent simultanément et se limitent l'une l'autre. En réunissant les expressions des vitesses de ces deux actions élémentaires, on a la loi du phénomène observé. Cette théorie, qui se prête à diverses vérifications numériques, interprète nettement les influences, si fréquentes en chimie, du temps, des masses, du changement d'état des surfaces.

M. G. Bouchardat, en étudiant l'action de l'amalgame de sodium sur les solutions de glucose et de sucre de lait, est parvenu à constater la formation de divers alcools monoatomiques : alcool ordinaire, alcool isopropylique et alcool isohexylique. Il n'a pas réussi à constater la production de la glycérine. Enfin, il a pu, dans le cas de glucose, former de grandes quantités de mannite, fait déjà observé par M. Linnemann; et dans le cas du sucre de lait, les deux alcools hexatomiques isomériques de la mannite et de la dulcite.

M. Bouchardat annonce ensuite qu'il a fait l'analyse d'une matière sucrée extraite du suc du sapotillier. Cette matière renferme environ quantités égales de sucre de canne et de sucre de lait, dont la présence dans le règne végétal est ainsi constatée pour la première fois.

---

SÉANCE DU 15 DÉCEMBRE 1871.

*Présidence de M. Schutzenberger.*

Sont nommés membres résidants :

M. Ch. Risler, au laboratoire de la Sorbonne; G. de Laire et Gaudit.

M. Grimaux entretient la Société de l'action de la potasse alcoolique sur le chlorure de tollylène (méthyle-toluène) bichloré $C^8H^8Cl^2$.

A l'occasion d'une note de M. Lippmann sur les dérivés bromés du phénate d'éthyle, M. Grimaux fait connaître qu'il a, depuis longtemps, obtenu le bromo- et le bibromophénate d'éthyle,

$$C^6H^4BrOC^2H^5 \text{ et } C^6H^3Br^2OC^2H^5,$$

par l'action du brome sur le phénate d'éthyle dissous dans le chloro-

Digitized by Google

forme. Le premier est un liquide incolore, d'une odeur d'anis, bouillant entre 228 et 230°; le second est en cristaux volumineux, brillants, fusibles à 55° et bouillant à 270°.

M. Ch. Girard fait une communication relative à une note de MM. Dusart et Bardy, présentée à l'Académie des sciences et ayant pour titre : « *Faits relatifs à l'histoire des phénols.* » M. Girard s'attache notamment à démontrer la différence qui existe entre les acides sulfoconjugués des phénols et les acides sulfoviniques, ainsi que celle qui distingue les chlorures, bromures et iodures de phényle de ceux des alcools proprement dits.

M. Cornu, après quelques remarques sur le petit nombre de propriétés physiques (point d'ébullition, densité, etc.) utilisées en chimie pour définir l'individualité des composés, propose, dans le cas des liquides, de recourir au caractère de la *viscosité*.

Il rappelle à ce sujet les expériences de Poiseuille et de Graham, et l'appareil très-simple (consistant en un tube capillaire muni d'un réservoir) à l'aide duquel on peut mesurer la viscosité par le temps de passage d'un volume donné de liquide à travers le tube capillaire sous une pression donnée.

---

## MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE (1).

### Recherches sur la transformation réciproque des deux états allotropiques du phosphore (2), par M. G. LEMOINE.

Des études approfondies ont montré qu'un grand nombre de phénomènes chimiques sont le résultat de l'équilibre de deux actions contraires. Tels sont : la décomposition mutuelle des sels, étudiée par Dulong et M. Malaguti; les phénomènes de dissociation; l'action de l'étincelle électrique sur plusieurs mélanges gazeux; la formation et la décomposition des éthers.

La transformation réciproque des deux états allotropiques du phosphore appartient à ce groupe des réactions limitées par l'action inverse. Elle s'y distingue par l'extrême simplicité des conditions théoriques,

(1) Ces mémoires ont été présentés dans les séances de novembre et de décembre 1871. E. W.

(2) Une première note a été présentée à la Société chimique dès le début de ces expériences, le 19 juillet 1867 (*Bulletin de la Société chimique*, année 1867, t. VIII, p. 71.)

Digitized by Google

car elle porte sur les molécules d'un même corps simple, ne différant entre elles que par une certaine quantité de chaleur : c'est un véritable *changement d'état chimique*. Une transformation analogue a lieu pour plusieurs corps composés : le cyanogène, l'acide cyanique, le chloral, le styrolène, les acides itaconique et citraconique, etc.

Au delà de 260°, on peut produire à volonté pour le phosphore chacune des deux transformations inverses. Si l'on chauffe en vase clos une quantité suffisante de phosphore ordinaire, il donne du phosphore rouge. L'inverse a lieu en partant du phosphore rouge. Le présent travail, appuyé sur cent trente déterminations complètes, a pour but la *mesure* de ces phénomènes. Il en montre la *limite commune* et les rapproche ainsi des phénomènes de dissociation. Mais en même temps, dans la plupart des cas, l'action est assez lente pour qu'on doive suivre sa marche progressive. Cette étude donne sur l'influence du temps, sur la *vitesse des réactions*, des renseignements d'une portée très-générale.

### § 1. — MODE D'EXPÉRIENCE.

Toutes les déterminations sont relatives à la température de 440°. Cette température constante, produite par l'ébullition du soufre, était obtenue avec l'appareil de M. H. Deville. Les ballons, portés vers 200° pour chasser l'humidité, étaient fermés vides. Après avoir chauffé à 440°, on refroidissait brusquement, avec de l'eau chaude, pour éviter l'influence des températures intermédiaires. Les deux états allotropiques étaient séparés par le sulfure de carbone. Leur dosage se faisait par un ou plusieurs des procédés suivants :

I. *Pesée du phosphore rouge résidu.* Le phosphore ordinaire est alors obtenu par différence.

II. *Pesée directe du phosphore ordinaire.* La dissolution dans le sulfure de carbone est évaporée avec une extrême lenteur; elle se solidifie dans une atmosphère d'hydrogène en présence de potasse imbibée d'alcool qui absorbe les dernières traces du dissolvant. Très-souvent, la solidification du phosphore s'opère brusquement, seulement au moment où l'on soulève le ballon où il se trouve : c'est un nouvel et curieux exemple des phénomènes de surfusion si bien étudiés dans ces derniers temps.

III. *Dosage du phosphore ordinaire à l'état de pyrophosphate de magnésie.* L'attaque du phosphore solidifié se fait avec 1 volume d'acide azotique et 1 1/2 volume d'eau, en condensant les vapeurs dégagées. On suroxyde par le chlore. On précipite la liqueur avec les précautions ordi-

Digitized by Google

naires, mais en y ajoutant 1/4 de son volume d'alcool ; on lave avec un mélange de 1 volume d'ammoniaque, 1 volume d'alcool et 3 à 4 volumes d'eau.

IV. *Dosage direct par les liqueurs titrées.* La dissolution de phosphore dans le sulfure de carbone est versée peu à peu, à l'aide d'une burette graduée, dans 10 centimètres cubes d'une dissolution de brome très-pur dans le sulfure de carbone. Le liquide jaunit et il devient complétement incolore au moment où a lieu la formation du protobromure $PhBr^3$.

## § 2. — TRANSFORMATION DU PHOSPHORE ROUGE.

Lorsqu'on chauffe du phosphore rouge à une température constante, la quantité de phosphore ordinaire produit dépend du volume de l'espace offert à la transformation, du poids de phosphore rouge employé, enfin du temps pendant lequel a été maintenue la température propre à opérer le changement d'état. Nous devons donc examiner successivement l'influence de ces diverses quantités.

I. *Influence du volume.* Si des espaces différents contiennent des quantités de phosphore rouge proportionnelles aux volumes, les quantités de phosphore ordinaire obtenues dans un même temps sont elles-mêmes proportionnelles à ces volumes.

La transformation se ramène ainsi à un espace de 1 litre. Elle dépend donc avant tout de la tension de la vapeur de phosphore. On peut ainsi chercher à suivre son analogie soit avec la volatilisation, soit avec la dissociation.

Dans les expériences citées ci-dessous (1), $t$ désigne la durée de la température de 440°, V le volume, P le poids de phosphore rouge introduit, Y le poids de phosphore ordinaire obtenu :

| $t$ | 8 h. | 8 h. | 8 h. | 8 h. | 8 h. | 8 h. | 8 h. | 8 h. | 8 h. | 8 h. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | c.c. | c.c. | c.c. | c.c. | c.c. | c.c. | c.c. | c.c. | c.c. | c.c. |
| V | 498,1 | 278,6 | 476,3 | 63,9 | 516,8 | 91 | 414,4 | 153,7 | 82,7 | 455,0 |
| | gr. | gr. | gr. | gr. | gr. | gr. | gr. | gr. | gr. | gr. |
| P | 0,903 | 0,529 | 2,348 | 0,313 | 8,296 | 1,458 | 12,530 | 4,601 | 7,927 | 46,324 |
| Y | 0,663 | 0,373 | 1,336 | 0,183 | 2,340 | 0,421 | 1,819 | 0,686 | 0,324 | 1,751 |
| $\frac{P}{V}$ | 1,81 | 1,90 | 4,93 | 4,90 | 16,05 | 16,02 | 30,24 | 29,94 | 95,85 | 102,0 |
| $\frac{Y}{V}$ | 1,33 | 1,34 | 2,87 | 2,86 | 4,55 | 4,65 | 4,39 | 4,46 | 4,11 | 4,05 |

(1) Pour abréger, je ne donne les détails numériques que pour ces premières expériences. Partout ailleurs, les poids de phosphore rouge et de phosphore

Digitized by Google

II. *Influence de la masse de phosphore rouge.* Examinons, d'après les nombres précédents, l'influence du poids de phosphore rouge introduit sur le poids de phosphore ordinaire obtenu dans un temps donné (huit heures). Cette influence est complexe, car elle est liée à la vitesse de la transformation qui sera étudiée tout à l'heure.

Avec de petites quantités (1gr,8 et 4gr,9 par litre), la transformation porte sur une fraction de plus en plus grande à mesure qu'on prend des poids plus petits, mais elle n'est *jamais totale* : dans des expériences spéciales, 0gr,63 et 0gr,57 ont donné, en huit heures, seulement 0gr,60 et 0gr,55 de phosphore ordinaire.

Dès qu'on arrive à 16 grammes, la quantité de phosphore ordinaire s'éloigne assez peu de 4gr,6 par litre. Elle ne croît pas indéfiniment avec la quantité de phosphore rouge : la *transformation est limitée.*

Ce nombre de 4gr,6 correspondrait exactement à une tension maximum sans une perturbation singulière : la quantité de phosphore ordinaire diminue notablement lorsqu'on prend de grandes quantités de phosphore rouge : avec 1000 grammes par litre, on n'a guère plus de 3gr,65. Cette perturbation vient d'un changement partiel en phosphore rouge du phosphore ordinaire d'abord produit. Plusieurs faits confirment l'existence de cette transformation inverse : chauffé en grande quantité, le phosphore rouge prend en partie une teinte plus pâle, due à cette seconde formation : il forme un culot et des grumeaux extrêmement difficiles à désagréger. Le phosphore ordinaire, se condensant entre les particules de phosphore rouge, et se changeant lui-même en cet état allotropique, a cimenté ces particules entre elles, quoiqu'il n'y ait eu aucune fusion véritable.

Lorsqu'on sépare par le sulfure de carbone le phosphore rouge, résidu des diverses expériences précédentes, et qu'on le chauffe de nouveau à 440°, il donne des nombres d'accord avec les précédents, même après deux opérations successives. Si au bout de 8 heures la transformation de petites quantités de phosphore rouge est incomplète, cet effet n'est donc pas dû à la présence de parties moins volatiles; le résidu est sensiblement de même nature que la portion de substance volatilisée : le phosphore rouge employé est chimiquement *homogène.*

III. *Influence du temps.* 1° Lorsqu'on chauffe moins de 8 heures, la transformation du phosphore rouge est en général moins complète. Il n'y a d'exceptions que pour les grandes quantités, par exemple pour

ordinaire seront ramenés à un litre, c'est-à-dire que je citerai seulement les valeurs des quotients $\frac{P}{V}$ et $\frac{Y}{V}$

Digitized by Google

30 grammes par litre chauffés 2 heures, parce que la perturbation due à la transformation inverse ne s'est pas encore fait sentir :

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | gr. | | gr. | | gr. | |
| Pour $\frac{P}{V}$ = | 1,80, | on a en 2 heures | $\frac{Y}{V}$ = | 0,80 | au lieu de | 1,33 | en 8 heures |
| — | 4,9 | — | | 1,62 | — | 2,90 | — |
| — | 16,0 | — | | 3,67 | — | 4,60 | — |
| — | 30,0 | 1/2 | | 4,54 (1) | — | 4,40 | — |
| — | 30,0 | 2 | | 4,75 | | 4,40 | — |

2° En chauffant plus de 8 heures, la transformation, avec de petites quantités, devient plus complète, mais ses progrès sont très-lents. Pour de grandes quantités, la perturbation produit une diminution notable, corrélative d'une agglomération plus grande; mais les variations se ralentissent de plus en plus à mesure que le temps augmente : par exemple, 30 grammes par litre chauffés 23 heures, 32 heures et 47 heures, donnent successivement 3gr,93, 3gr,74 et 3gr72 de phosphore ordinaire.

3° Le résumé général suivant exprime la relation entre le temps et les quantités de phosphore ordinaire produites à 440° par différents poids de phosphore rouge (2) :

| | t | 1/2 h. | 2 h. | 8 h. | 23 h. | 32 h. | 47 h. | 54 h. | 83 h. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | gr. | gr. | gr. | gr. | gr. | gr. | gr. | gr. | gr. |
| $\frac{P}{V}$ = | 1,8 | $\frac{Y}{V}$ ... » | 0,80 | 1,33 | » | 1,7 | » | » | » |
| $\frac{P}{V}$ = | 4,9 | $\frac{Y}{V}$ ... » | 1,62 | 2,9 | » | » | 3,2? | » | 3,32 |
| $\frac{P}{V}$ = | 7,8 | $\frac{Y}{V}$ ... » | » | 3,5 | » | » | » | » | » |
| $\frac{P}{V}$ = | 16 | $\frac{Y}{V}$ ... » | 3,67 | 4,6 | » | 4,0 | » | 3,6? | » |
| $\frac{P}{V}$ = | 30 | $\frac{Y}{V}$ ... 4,54 | 4,75 | 4,4 | 3,9 | 3,7 | 3,7 | » | » |
| $\frac{P}{V}$ = | 100 | $\frac{Y}{V}$ ... » | 4,1 | » | » | » | » | » | » |
| $\frac{P}{V}$ = | 1000 | $\frac{Y}{V}$ ... » | 3,5? | » | » | » | » | » | » |

Ces nombres montrent bien nettement l'influence de la masse du phosphore rouge sur la vitesse de la transformation : la production d'une même quantité de phosphore ordinaire est extrêmement lente si l'on est parti de petites quantités de phosphore rouge, très-rapide au contraire avec de grandes masses.

(1) Ce nombre est emprunté aux expériences de M. Hittorf.

(2) J'ai constaté que la pression d'un gaz inerte ne diminue que très-peu la transformation; mais j'omets ici cette série d'expériences accessoires pour ne pas allonger ce résumé.

Digitized by Google

Considéré dans sa marche progressive, le phénomène offre deux actions inverses qui le compliquent, et sur lesquelles il est nécessaire d'insister.

Dans la première phase, domine la transformation du phosphore rouge. Elle est d'autant plus rapide et se produit jusqu'à un maximum d'autant plus élevé qu'on est parti de masses plus grandes.

L'action inverse finit par devenir prédominante pour des masses un peu grandes de phosphore rouge (16 ou 30 grammes par litre), puisqu'alors le phosphore ordinaire diminue. Mais le maximum d'abord atteint correspondrait à un équilibre définitif s'il n'était rendu instable par une perturbation spéciale, par une agglomération qui est d'autant plus prompte qu'on part de masses plus grandes, c'est-à-dire que le jeu des deux actions élémentaires inverses est plus rapide. Cette influence d'un changement d'état des surfaces n'est pas rare en chimie : c'est elle qui produit la polarisation des électrodes : de même, lorsqu'on cherche à dissoudre certains oxydes dans un acide concentré, l'action se ralentit souvent très-promptement à cause du peu de solubilité du sel formé dans l'acide employé.

Sans l'agglomération du phosphore rouge, sa transformation, toute lente qu'elle soit, serait exactement comparable à l'équilibre mobile de la vaporisation d'un liquide. Mais malgré la perturbation sur laquelle nous venons d'insister, la transformation du phosphore rouge *finit par tendre, dans tous les cas, vers une limite à peu près identique, comprise entre* $3^{gr},5$ *et* $3^{gr},7$ *de phosphore ordinaire par litre.* La tension correspondant à ce nombre représente, dans les conditions de l'expérience, le dernier terme, l'état d'équilibre à peu près complet du phénomène.

### § 3. — TRANSFORMATION DU PHOSPHORE ROUGE EN PRÉSENCE D'UN APPAREIL DE CONDENSATION.

Dans toutes les expériences précédentes, le phosphore rouge était chauffé dans un espace limité et vide, porté dans toutes ses parties à 440°. J'ai fait une série de déterminations accessoires dans lesquelles le phosphore rouge était mis en communication avec un appareil de condensation à la pression atmosphérique ordinaire, de manière à produire une distillation.

I. Dans ces conditions, la transformation du phosphore rouge devient illimitée, mais elle est encore extrêmement lente. En appelant P le poids de phosphore rouge introduit, et Y le poids de phosphore or-

Digitized by Google

dinaire total produit, c'est-à-dire la perte de poids du phosphore rouge, et en ramenant tout à 1 litre, on a les résultats suivants :

| t... | 7 h. | 8 h. | 2 h. | 1 h. 1/2 | 3 h. | 2 h. 1/2 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | gr. | gr. | gr. | gr. | gr. | gr. |
| $\frac{P}{V}$... | 48,5 | 47,8 | 31,1 | 22,4 | 23,2 | 19,9 |
| $\frac{Y}{V}$... | 21,9 | 23,6 | 7,7 | 6,4 | 9,2 | 7,3 |

II. La densité de vapeur obtenue en partant du phosphore rouge semble, *a priori*, devoir être la même que celle qu'on obtient en partant du phosphore ordinaire, puisque les vapeurs émanées du phosphore rouge reproduisent le phosphore ordinaire par refroidissement. Néanmoins, il paraissait utile d'essayer cette vérification, car d'après M. Hittorf les deux états allotropiques du phosphore, chauffés dans un espace limité, donneraient des vapeurs ayant pour chacun de ces états une tension maximum différente. On admet d'ailleurs que l'ozone a une densité égale à une fois et demi celle de l'oxygène ordinaire.

Le poids par litre de la vapeur de phosphore restant dans le ballon à 440° a varié de 2gr,36 à 2gr,41. MM. H. Sainte-Claire Deville et Troost, dans leur travail, devenu classique, ont trouvé 2gr,12 en partant du phosphore ordinaire. La différence doit être négligée : elle vient surtout des difficultés de mes expériences, notamment de la lenteur de la transformation. Elle peut tenir aussi à la différence générale qui existe entre la densité de vapeur d'un corps et la densité de cette même vapeur saturée, existant en présence d'un excès du corps non volatilisé, ce qui est le cas des expériences actuelles.

### § 4. — ESSAI DE SÉPARATION DES DEUX TRANSFORMATIONS INVERSES.

Lorsqu'on chauffe du phosphore rouge, le phosphore ordinaire d'abord produit se change de nouveau en phosphore rouge : l'une des transformations est nécessairement accompagnée et limitée par l'autre.

Il serait important d'isoler expérimentalement les deux actions élémentaires inverses dont on observe seulement la résultante. On peut dans ce but chauffer à 440° du phosphore rouge en présence du cuivre : le phosphore ordinaire est absorbé à mesure qu'il se dégage. Dès lors, *la transformation devient illimitée* (1). Ce seul fait montre bien que dans

(1) Par exemple, en chauffant 0 gr. 920 de phosphore rouge pendant 8 heures, dans un ballon de 187 cent. cubes, en présence de 18 gr. 316 de cuivre, on trouve, après refroidissement, 0 gr. 915 de phosphore absorbé, c'est-à-dire 99 % du poids introduit.

Digitized by Google

les expériences ordinaires, la limite résulte en réalité de *l'équilibre mobile* qui finit par s'établir entre les deux actions élémentaires inverses s'exerçant dès le commencement d'une manière simultanée.

Je déduis de ces expériences (1) la quantité $a$ de phosphore ordinaire que le phosphore rouge dégage par gramme et par heure, à la température de 440° :

| t | V | C | P | Y | $\frac{P}{V}$ | $\frac{Y}{V}$ | $\frac{Y}{P}$ | $a$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | cent. c. | gr. | gr. | gr. | | | | |
| 2 h. | 21,9 | 17,129 | 0,836 | 0,394 | 38,2 | 18,0 | 0,47 | 0,32 |
| 3 h. | 20,2 | 11,954 | 0,479 | 0,276 | 23,7 | 13,7 | 0,58 | 0,29 |
| 3 h. | 23,3 | 10,988 | 0,914 | 0,551 | 39,2 | 23,7 | 0,60 | 0,31 |

Ces résultats exigent deux corrections principales :

1° Pendant les températures antérieures à 440°, l'absorption correspond déjà, dans les conditions de l'expérience, à 7 % du poids du phosphore rouge ;

2° Le cuivre, à 440°, n'absorbe pas instantanément le phosphore ordinaire : la vapeur subsiste en présence du métal avec une tension très-notable. L'absorption ne se complète que pendant le refroidissement, à des températures telles que 290° ou 300°, où le phosphore rouge n'émet plus de phosphore ordinaire qu'avec une excessive lenteur et où le métal peut au contraire se combiner encore à la vapeur persistante. A 440°, la vitesse d'absorption du cuivre est mise en opposition avec la vitesse de transformation du phosphore rouge.

La séparation des deux actions inverses n'est donc pas complète. Cependant, comme première approximation, on peut dire que la transformation du phosphore rouge à 440°, si elle n'était pas limitée par l'action inverse, donnerait par gramme et par heure 0$^{gr}$,3 de phosphore ordinaire.

(1) Il faut tenir compte par le calcul de la variation incessante du poids de phosphore rouge. Par exemple, lorsqu'on chauffe 1 gr. pendant 2 heures, on trouve qu'il perd 0 gr. 47 ; il reste donc au bout des 2 heures 0 gr. 53 de phosphore rouge, de sorte que la quantité moyenne qui s'est transformée est

$$\frac{1,00 + 0,53}{2} = 0^{gr},765.$$

La quantité perdue par gramme et par heure est donc approximativement

$$\frac{1}{2}\,\frac{0,47}{0,765}.$$

Parmi les déterminations très-nombreuses que j'ai faites, je choisis ici les expériences correspondant à un grand excès de cuivre C et à un petit volume V, car alors la tension de la vapeur de phosphore persistante a moins d'influence. Les résultats s'appliquent seulement au phosphore rouge qui n'a pas subi l'agglomération due à la réaction inverse.

Digitized by Google

§ 5. — TRANSFORMATION DU PHOSPHORE ORDINAIRE.

La seule action de la lumière change le phosphore ordinaire en phosphore rouge, soit qu'on le prenne à l'état solide, soit qu'on opère avec une dissolution dans le sulfure de carbone. Ce fait est connu depuis longtemps, mais l'expérience suivante le manifeste d'une manière rigoureuse. On chauffe du phosphore dans un ballon où l'on a fait le vide, et on ferme à la lampe au moment de l'ébullition cessante (1); le ballon est ensuite exposé à l'action de la lumière pendant plusieurs années. Le phosphore incolore, ainsi renfermé dans un espace parfaitement vide, change peu à peu de couleur : on le voit prendre successivement toutes les teintes depuis le jaune jusqu'au rouge foncé, sans que cependant l'action s'étende beaucoup au delà des parties superficielles. Cette transformation allotropique sous l'influence de la lumière est, du reste, extrêmement sensible, et se prête à une expérience de cours très-facile à répéter : on met du phosphore dans un tube et on provoque la fusion de manière à enduire toute la surface intérieure d'une légère couche de phosphore ; on enveloppe l'une des moitié du tube avec du papier gris et on expose à l'action de la lumière ; au bout de très-peu de temps d'insolation, l'une des moitiés du tube a nettement changé de teinte en jaunissant ; l'autre partie est restée incolore.

Par l'action de la chaleur, la transformation du phosphore ordinaire en phosphore rouge commence vers 200° : elle se manifeste d'abord par la production de ces teintes successives qu'on voit apparaître sous l'influence de la lumière, et qui toujours correspondent à la formation de phosphore insoluble. On ne peut pas faire bouillir de phosphore ordinaire à la pression habituelle, c'est-à-dire vers 290°, sans obtenir un peu de phosphore rouge. Au delà de cette température, la transformation, obtenue en vase clos, est de plus en plus rapide, mais toujours incomplète. Elle donne du phosphore rouge extrêmement compacte, très-dur, adhérant fortement aux parois du vase. Ce phosphore rouge est tellement imprégné de phosphore ordinaire qu'il est très-difficile de l'en débarrasser complétement ; le meilleur moyen d'y arriver est de le laisser digérer un ou deux jours à froid avec du sulfure de carbone : c'est grâce à cette simple précaution que j'ai pu effectuer tous le dosages qui seront cités plus loin.

(1) Dans ces conditions (pression de quelques centimètres de mercure seulement), l'ébullition se produit à des températures d'environ 170°, c'est-à-dire très-inférieures à celles où le phosphore ordinaire se change en phosphore rouge.

Digitized by Google

La compacité du phosphore rouge ainsi obtenu se conçoit aisément si l'on se reporte aux expériences sur la transformation inverse. Le phosphore rouge se forme dans une masse de phosphore ordinaire liquide, qui elle-même se change peu à peu en phosphore rouge. Les particules éparses de phosphore rouge formées tout d'abord sont donc bientôt soudées entre elles par le nouveau phosphore rouge formé aux dépens du phosphore ordinaire. Le phénomène est exactement comparable à celui de la prise des mortiers ordinaires, qui en se solidifiant réunissent les particules de sable, sans que ce sable ait à aucun degré été dissous. On obtient en définitive une masse qui présente l'aspect d'un corps fondu sans avoir subi de fusion véritable. Ainsi s'explique la formation des masses très-compactes de phosphore rouge qui ont servi aux déterminations de chaleur spécifique faites par M. Regnault : elles avaient été obtenues en chauffant du phosphore ordinaire pendant un temps extrêmement long.

Les expériences quantitatives qui ont fait l'objet spécial de mon travail sont toutes relatives à la température de 440°. Elles sont exactement comparables à celles qui ont été décrites pour la transformation du phosphore rouge.

*Influence du volume.* Si des espaces différents contiennent des quantités de phosphore ordinaire proportionnelles aux volumes, les quantités de phosphore ordinaire persistant au bout d'un même temps sont elles-mêmes proportionnelles à ces volumes.

La transformation est donc avant tout un phénomène de tension de vapeur; de même que lorsqu'on part du phosphore rouge, on peut ramener toutes les expériences à ce qui se passerait dans un espace de 1 litre.

Soient $t$ le nombre d'heures, V le volume, P et Y les poids de phosphore ordinaire introduit et de phosphore ordinaire persistant :

| $t$ | 8 h. | 8 h. | 8 h. | 8 h. |
|---|---|---|---|---|
| | c.c. | c.c. | c.c. | c.c. |
| V | 158,5 | 160,4 | 527,9 | 485,5 |
| | gr. | gr. | gr. | gr. |
| P | 5,0 | 5,1 | 15,4 | 14,7 |
| Y | 0,625 | 0,630 | 2,107 | 1,973 |
| $\frac{P}{V}$ | 31,2 | 31,8 | 29,1 | 30,3 |
| $\frac{Y}{V}$ | 3,94 | 3,93 | 3,99 | 4,06 |

*Influence de la masse de phosphore ordinaire.* Pour un même temps (aux heures), l'influence du poids de phosphore ordinaire sur la quantité de



Digitized by Google

phosphore ordinaire persistant est complexe, car elle est liée à celle des vitesses de la réaction :

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | gr. | | | gr. |
| Pour $\frac{P}{V}$ = | | 2,85 | on a | $\frac{Y}{V}$ = | 2,85 |
| — | | 5,9 | — | | 5,3 |
| — | | 16,0 | — | | 5,0 |
| — | | 30,0 (1) | — | | 4,6 |

En huit heures, la tension persistante est donc maximum pour 7 grammes environ de phosphore ordinaire introduit par litre. Les petites quantités (2gr,85) n'éprouvent aucune transformation : c'est ainsi qu'une petite quantité de vapeur se maintient sans condensation partielle si elle est au-dessous de la tension maximum.

*Influence du temps.* L'influence du temps, si complexe lorsqu'on prend le phosphore rouge comme point de départ, est au contraire extrêmement simple lorsqu'on opère avec du phosphore ordinaire.

Chauffé moins de 8 heures, le phosphore ordinaire donne moins de phosphore rouge. Il est utile de remarquer que pour les masses un peu grandes, c'est surtout dans les premiers moments que la transformation est rapide : au bout de 2 heures, 30 grammes par litre ne laissent déjà plus que 5gr,3 de phosphore ordinaire.

En chauffant plus de 8 heures, le poids de phosphore ordinaire persistant diminue, mais la transformation est d'autant plus lente qu'on part de plus faibles quantités. D'ailleurs elle tend vers une limite (3gr,6 pour 30 grammes par litre).

Envisagée dans sa marche progressive, la transformation du phosphore ordinaire en phosphore rouge à 440° offre donc une diminution continue, mais de plus en plus lente; c'est ce que montre le résumé général suivant :

| | | t | 2 h. | 8 h. | 17 h. | 24 h. | 32 h. | 41 h. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | gr. | | gr. | gr. | gr. | gr. | gr. | gr. |
| $\frac{P}{V}$ = | 2,9 | $\frac{Y}{V}$... | » | 2,9 | » | » | » | » |
| $\frac{P}{V}$ = | 5,9 | $\frac{Y}{V}$... | » | 5,3 | » | » | 4,9 | 4,7 |
| $\frac{P}{V}$ = | 16,0 | $\frac{Y}{V}$... | » | 5,0 | » | » | » | » |
| $\frac{P}{V}$ = | 30,0 | $\frac{Y}{V}$... | 5,3 | 4,0 | 3,7 | 3,6 | » | 3,6 |

La transformation du phosphore ordinaire en phosphore rouge n'est donc pas troublée par une perturbation comme la transformation inverse. Cette différence se conçoit aisément d'après les circonstances

(1) Au-delà de 30 grammes par litre, il y a toujours eu explosion.

Digitized by Google

physiques où l'on se trouve placé dans les deux cas. Lorsqu'on part du phosphore rouge, l'agglomération du phosphore rouge résidu est lente et progressive : elle vient de la condensation du phosphore ordinaire d'abord formé, condensation lentement effectuée à la surface des particules qui doivent être peu à peu soudées entre elles. Au contraire, lorsqu'on part du phosphore ordinaire, le phosphore rouge, d'abord formé, est tout de suite placé au sein d'un grand excès de phosphore ordinaire qui se transforme, et par conséquent se solidifie avec une grande rapidité. On doit donc obtenir une compacité presque immédiate, tandis qu'en partant du phosphore rouge, la compacité est progressive et peut même amener un équilibre instable entre les deux actions élémentaires inverses qui s'exercent continuellement.

Au point de vue théorique, il est important de remarquer que la vitesse de transformation du phosphore ordinaire, à un instant donné, dépend non-seulement de la quantité de phosphore ordinaire persistant, mais encore de la quantité de phosphore rouge déjà formé. Ainsi, 6 grammes après 8 heures, et 30 grammes après 2 heures, laissent une même quantité, $5^{gr},3$ de phosphore ordinaire par litre; mais dans l'une des expériences la transformation est encore bien plus lente que dans l'autre.

Au point de vue pratique, il est utile d'insister sur ce que la transformation en vase clos est surtout favorable à la production du phosphore rouge. Si dans un vase de 1 litre on chauffe à 440° environ 30 grammes de phosphore rouge, on n'obtiendra que $3^{gr},6$ de phosphore ordinaire ($4^{gr},8$ dans les premiers instants) : si l'on chauffe 30 grammes de phosphore ordinaire, on arrivera assez vite à obtenir $(30^{gr} - 3,6) = 26^{gr},4$ de phosphore rouge. Dans les usines où l'on fabrique le phosphore rouge, il y aurait donc, ce semble, un intérêt réel à opérer régulièrement à des températures notablement supérieures à 260° ou 290°, et par conséquent sous pression : on laisserait d'abord l'action se commencer à la pression ordinaire, c'est-à-dire au-dessous de 290° ; on la compléterait ensuite en fermant la communication avec l'atmosphère et en élevant la température. La réaction serait ainsi beaucoup plus rapide.

### § 6. — IDENTITÉ DES LIMITES EN PARTANT DES DEUX ÉTATS ALLOTROPIQUES.

On peut maintenant rattacher entre elles les deux séries d'expériences entreprises en partant des deux états allotropiques. Lorsqu'on

Digitized by Google

chauffe du phosphore rouge, on obtient du phosphore ordinaire. Lorsqu'on chauffe du phosphore ordinaire, il donne lui-même du phosphore rouge. Les deux phénomènes inverses tendent-ils, ainsi qu'on peut le supposer *a priori*, vers un même état d'équilibre?

Comparons d'abord les quantités $\frac{Y}{V}$ de phosphore ordinaire obtenues dans les deux séries d'expériences en partant de 30 grammes par litre; c'est le cas où les déterminations sont les plus nombreuses :

| Nombre d'heures | 2 | 8 | 17 | 23-24 | 32 | 41 | 47 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | gr. | gr. | gr. | gr. | gr. | gr. | gr. |
| Avec le phosphore rouge | 4,75 | 4,4 | » | 3,9 | 3,7 | » | 3,7 |
| Avec le phosphore ordinaire | 5,30 | 4,0 | 3,7 | 3,6 | » | 3,6 | » |

Les deux séries tendent vers une même limite, $3^{gr},6$ environ. Lorsqu'on part du phosphore rouge, on obtient d'abord une quantité supérieure, mais ce maximum est instable : le phosphore rouge résidu arrive bientôt à prendre un état d'agglomération très-analogue à celui du phosphore rouge qui se forme lorsqu'on part du phosphore ordinaire. Dès lors, les conditions de l'équilibre mobile entre les deux actions élémentaires inverses se trouvent être les mêmes, et les nombres obtenus en partant de l'un ou de l'autre des deux états allotropiques se rapprochent jusqu'à être presque identiques.

La limite $3^{gr},6$ se retrouve à très-peu près la même pour d'autres quantités de phosphore :

1° Avec 16 grammes de phosphore rouge, en 54 heures, on a environ $3^{gr},6$;

2° Avec $4^{gr},9$, la transformation progresse avec une telle lenteur qu'on ne peut pas expérimentalement atteindre la limite, mais elle semble peu inférieure à $3^{gr},6$.

Ces résultats contredisent formellement les conclusions d'un travail de M. Hittorf (1); d'après ce savant, le phosphore rouge et le phosphore ordinaire donneraient chacun des tensions de vapeurs distinctes, correspondant, pour 440°, à $4^{gr},5$ et 7 grammes par litre. Les expériences de M. Hittorf étaient trop peu nombreuses. Ses résultats numériques, isolés, sont sensiblement identiques aux miens et leur servent de confirmation.

En résumé, la transformation du phosphore est avant tout un phénomène de tension de vapeur, mais elle subit l'influence du temps d'une manière très-marquée. La vitesse du phénomène est très-diffé-

(1) *Annales de Poggendorff*, t. CXXVI, année 1865.

Digitized by Google

rente suivant les quantités dont on part : avec de grandes masses de phosphore rouge, la transformation est très-rapide ; avec de petites quantités, elle est extrêmement lente ; les variations se ralentissent d'ailleurs de plus en plus, à mesure qu'on chauffe plus longtemps. Mais *quel que soit celui des deux états allotropiques employés, la transformation tend vers une même limite*, environ 3$^{gr}$,6 de phosphore ordinaire par litre, pour la température de 440°.

Les résultats très-variés obtenus dans ce travail seront coordonnés au point de vue de la vitesse des réactions, dans une même loi générale qui sera développée ultérieurement.

J'ai exécuté moi-même toutes ces expériences à l'Ecole polytechnique, dans le laboratoire de M. Fremy.

**Chaleur de combustion de deux houilles du pays de Galles, par MM. A. SCHEURER-KESTNER et Charles MEUNIER.**

Des expériencés faites par des ingénieurs anglais sur les houilles anglaises de Bwlf et de la mine de M. Powel ont montré que ces combustibles sont extrêmement avantageux pour la production de la vapeur. Leurs rendements en eau vaporisée dépassant de beaucoup ceux des autres houilles employées par l'industrie, il était intéressant de déterminer leur chaleur de combustion, afin de voir si les qualités exceptionnelles de ces combustibles tiennent à leur nature ou à une pureté plus grande.

Nous avons pu nous procurer deux wagons livrés comme marchandise courante par les mines anglaises à la compagnie des *Transatlantiques*. La houille de ces deux wagons a été essayée en grand pour le chauffage des chaudières à vapeur ; des échantillons moyens ont été analysés et brûlés dans le calorimètre (1). Des résultats obtenus dans les deux cas, il ressort que la chaleur de combustion des houilles Bwlf et Powel est un peu inférieure à celle de la houille de Ronchamp et surtout à celles des houilles du Creusot ; que, par conséquent, il faut chercher ailleurs leur efficacité comme combustible. En effet, elles sont très-peu chargées de matières fixes ; — sur la grille des générateurs elles ont laissé moins de 5 % de cendres ; à l'essai en petit, elles n'en ont fourni que 3.72 et 3.32 %. Leur pouvoir calorifique, supérieur comme combustible industriel, est donc à attribuer principalement à leur pureté.

(1) Voy. *Bulletin de la Société chimique*, premier volume de 1870, p. 190.

Digitized by Google

*Houille de Boolf.*

Analyse. — 0.2491 ont produit :

| | |
|---|---|
| Cendres | 0.00765 |
| Eau | 0.081 |
| Acide carbonique | 0.7987 |

0.210 ont produit :

| | |
|---|---|
| Cendres | 0.0075 |
| Eau | 0.738 |
| Acide carbonique | 0.6739 |

3.504 ont produit 2.876 de coke; 2.540 ont perdu, à 105°, 0.016 d'eau.

*Essai calorimétrique.*

| | |
|---|---|
| Matière | 0.446 |
| Carbone non brûlé | 0.104 |
| Cendres | 0.016 |
| Oxyde de carbone | 0.0121 |

Élévation de température du calorimètre : 1°.3614.

Valeur du calorimètre en eau : 2,117 grammes (1).

| | | |
|---|---|---|
| Calories passées dans le calorimètre | | 2802 |
| — du carbone non brûlé | | 840 |
| — de l'oxyde de carbone | | 29 |
| — de l'hydrogène non brûlé | | 0 |
| | | 3751 |
| Matière employée | 0.4460 | |
| Eau à retrancher | 0.0028 | |
| | 0.4432 | |
| Cendres à retrancher | 0.0160 | |
| Matière sèche et pure | 0.4272 | |

d'où 0.4272 de matière pure ont produit 3751 calories, ou 8780 pour 1 kilogramme.

*Houille de M. Powel.*

Analyse. — 0.1928 ont produit :

| | |
|---|---|
| Cendres | 0.008 |
| Eau | 0.0675 |
| Acide carbonique | 0.626 |

0.2087 ont produit :

| | |
|---|---|
| Cendres | 0.0069 |
| Eau | 0.075 |
| Acide carbonique | 9.6721 |

3.660 ont produit 3.190 de coke; 1.725 ont perdu, à 105°, 0.013 d'eau.

(1) L'élévation est indiquée, corrections faites.

Digitized by Google

*Essai calorimétrique.*

I.

| | |
|---|---|
| Matières | 0.4495 |
| Carbone non brûlé | 0.0485 |
| Cendres | 0.0165 |
| Oxyde de carbone | 0.0224 |

Elévation de température du calorimètre : 1°.6016.

| | | |
|---|---|---|
| Calories passées dans le calorimètre | | 3809 |
| — du carbone non brûlé | | 391 |
| — de l'oxyde de carbone | | 53 |
| — de l'hydrogène non brûlé | | 0 |
| | | 3834 |
| Matière employée | 0.4495 | |
| Eau à retrancher | 0.0032 | |
| | 0.4463 | |
| Cendres à retrancher | 0.0165 | |
| | 0.4298 | |

d'où 0.4298 de matière pure ont produit 3834 calories ou 8927 pour l'unité.

II.

| | |
|---|---|
| Matière | 0.372 |
| Carbone non brûlé | 0.042 |
| Oxyde de carbone | 0.0085 |
| Cendres | 0.0145 |

Elévation de température du calorimètre, 1°.3326.

| | | |
|---|---|---|
| Calories passées dans le calorimètre | | 2821 |
| — du carbone non brûlé | | 339 |
| — de l'oxyde de carbone | | 20 |
| — de l'hydrogène | | 0 |
| | | 3180 |
| Matière employée | 0.3720 | |
| Eau à retrancher | 0.0027 | |
| | 0.3693 | |
| Cendres à retrancher | 0.0145 | |
| | 0.3548 | |

d'où 0.3548 de matière pure ont produit 3180 calories, ou 8962 pour l'unité.

Les nombres précédents conduisent aux résultats ci-dessous :

| | Houille de Bwif. | Houille de M. Powel. |
|---|---|---|
| Eau | 0.63 | 0.75 |
| Carbone | 87.48 | 88.36 |
| Hydrogène | 3.68 | 3.86 |
| Cendres | 3.32 | 3.72 |
| Oxygène | 4.89 | 3.31 |
| | 100.00 | 100.00 |

Digitized by Google

La houille pure renferme, d'après le calcul :

| | Bwlf. | Powel. |
|---|---|---|
| Carbone | 91.08 | 92.49 |
| Hydrogène | 3.83 | 4.04 |
| Oxygène | 5.09 | 3.47 |
| | 100.00 | 100.00 |

La partie volatile :

| | | |
|---|---|---|
| Carbone | 50.44 | 40.69 |
| Hydrogène | 21.28 | 31.93 |
| Oxygène | 28.28 | 27.38 |
| | 100.00 | 100.00 |

Si la composition élémentaire de ces deux combustibles ne diffère pas beaucoup, on voit cependant qu'il n'en est pas de même de leur composition immédiate ; il n'est donc pas surprenant qu'on trouve environ 180 calories de différence dans leur chaleur de combustion.

Quoi qu'il en soit, celle-ci est encore, comme dans toutes les houilles que nous avons étudiées jusqu'ici, bien supérieure à la chaleur de combustion théorique calculée d'après la loi de Dulong, et même à celle que donne le calcul fait sans tenir compte de l'oxygène.

Nous avons, en effet, pour la houille de Bwlf :

| | |
|---|---|
| C. 91.08 × 8080 calories = | 7359 calories. |
| H. 3.83 × 34000 » = | 1282 |
| Chaleur de combustion des éléments | 8641 |
| Moins 0.63 H × 34000 | 214 |
| Chaleur de combustion, calculée d'après la loi de Dulong | 8427 calories. |

L'expérience ayant donné 8780, il y a 139 calories d'excédant sur la chaleur de combustion totale des éléments, et 383 sur celle calculée d'après la loi de Dulong, ou environ 4.5 %.

Pour la houille de M. Powel :

| | |
|---|---|
| C. 92.49 × 8080 calories = | 7474 calories. |
| H. 4.04 × 34000 » = | 1373 |
| Chaleur de combustion des éléments | 8847 |
| Moins 0.432 H × 34000 | 146 |
| Chaleur de combustion, calculée d'après la loi de Dulong | 8701 calories. |

L'expérience ayant donné en moyenne 8949, il y a 102 calories d'excédant sur la chaleur de combustion des éléments, et 248 sur celle calculée d'après la loi de Dulong, ou environ 2.8 %.

Digitized by Google

A l'essai industriel, les résultats ont été analogues aux précédents. 1 partie de houille Bwlf calculée pure a réduit en vapeur 8.826 parties d'eau prise à 0°, et 1 partie de houille de M. Powel (pure) en a réduit en vapeur 9.076.

On voit donc que ces deux houilles, comme les précédentes que nous avons analysées et essayées, donnent une chaleur de combustion supérieure à la somme des chaleurs de combustion des éléments.

Nous pouvons aussi constater à nouveau que, généralement, une houille a d'autant plus de tendance à un pouvoir calorifique élevé, qu'elle renferme une plus grande proportion de carbone fixe.

### Sur l'oxyde de fer des battitures et sur le chlorure cuivreux, formé par la combustion du cuivre dans le chlore,

par **M. MAUMENÉ.**

Toutes les analyses de battitures, oxyde magnétique, etc., ont été faites sans une recherche précise d'origine. Ma théorie donne pour l'oxyde complet :

$$(M) \qquad n = \frac{80 = Fe^2O^3}{36 = FeO} = \frac{20}{9}$$

d'où l'oxyde doit être :

$$(FeO)^{20}(Fe^2O^3)^9 = Fe^{38}O^{47} = Fe^3O^{3.71}.$$

M. Boussingault a calciné du fer dans une moufle, tant que le poids a augmenté (1).

Cette augmentation pour 1 gr. de fer a été de 0.350 à 0.360.

Ma théorie donne 0.354.

M. Boussingault compare son résultat à la formule Berthier $(FeO)^4 Fe^2O^3$, et dit que l'augmentation tient « à la *production d'une certaine quantité de sesquioxyde.* »

Pourquoi une certaine quantité, et pas toute la quantité qui correspond à 0.429 ?

M. Boussingault ne s'arrête pas à cela.

M. Deville (2) a fait agir la vapeur d'eau sur le fer, et trouve pour l'oxyde (après 30 jours et 30 nuits) une composition telle que :

1 gr. fer conserve 0.355 oxygène.

Pourquoi pas davantage? M. Deville pas plus que M. Boussingault ne le demande à ma théorie, qui le lui aurait dit.

(1) *Annales* (4), t. XXII, p. 459.

(2) *Comptes rendus*, t. LXXI, p. 32.

Digitized by Google

Il adopte la formule $Fe^{4}O^{5}$, qui répond à 0.357; mais pourquoi $Fe^{4}O^{5}$ ?

Un deuxième exemple, non pas entre mille, mais ENTRE TOUS, est le suivant.

Quand on brûle du cuivre dans le chlore, l'action réelle est de contact :

$$(C) \qquad n = \frac{36.7 = \text{volume du Cl.}}{3.64 = \text{volume du Cu}} = 7.33 = \frac{22}{3}$$

$$22\ Cu + 3Cl = 3Cu^{2}Cl + 16\ Cu.$$

A mesure que le $Cu^{2}Cl$ se produit, au milieu du Cl, il donne une couche extérieure de CuCl, et les deux chlorures agissent l'un sur l'autre jusqu'à *la limite*.

$$(M) \qquad n = \frac{99.5 = Cu^{2}Cl}{67.5 = CuCl} = 1.47 \text{ soit } \frac{2}{3}$$

$$3CuCl + 2Cu^{2}Cl = Cu^{7}Cl^{5}.$$

D'après cela, si l'on rapporte à 3Cu, on trouve 2.14 équiv. de Cl.
MM. Favre et Silbermann ont trouvé en moyenne (1) 2.13
Ils ont admis $Cu^{3}Cl^{2} = Cu^{2}Cl + CuCl$, qui = 2.00 ??

## Sur les combinaisons du sucre avec la chaux, par M. P. HORSIN-DÉON.

### PREMIÈRE PARTIE.

On sait depuis longtemps que lorsqu'on chauffe une combinaison de sucre et de chaux, en solution de densité convenable, cette solution se trouble, et le corps qui se précipite dans ces circonstances est du sucrate tribasique de chaux.

De plus, M. Péligot, dans son rapport présenté à l'Académie des sciences en 1851, fait remarquer que, dans un état convenable de concentration, la solution de sucre et de chaux se coagule comme l'albumine de l'œuf, mais que « le précipité calcaire disparaît à mesure que sa « température s'abaisse, et le liquide redevient entièrement limpide « et transparent, avant même qu'il soit entièrement refroidi. »

Enfin, différents chimistes, et en dernier lieu MM. Boivin et Loiseau, ont cherché à donner dans leurs théories l'explication de tous ces phénomènes.

Conduit par mes études à reproduire ces expériences, j'ai observé

(1) *Annales* (3) t. XXXVII, p. 446.

Digitized by Google

quelques phénomènes nouveaux qui m'ont obligé à rechercher les différentes conditions dans lesquelles tous ces faits se reproduisent.

En chauffant à 100° des combinaisons limpides de sucre et de chaux, il se présente deux cas : ou le sucrate se trouble par précipitation de sucrate tribasique, ou bien il reste limpide.

Voici, sur ces deux faits, les points principaux que j'ai remarqués :

1° Lorsqu'un sucrate de chaux ne se trouble pas à 100°, on peut toujours, quelle que soit sa composition, y provoquer la précipitation du sucrate tribasique à cette température par une addition d'eau suffisante.

2° Lorsque, dans une solution de sucrate quelconque se troublant par la chaleur, on ajoute un excès de sucre suffisant, la température de 100° n'y provoque plus aucune espèce de précipitation;

3° Plus on augmente la quantité de chaux dans un sucrate, plus ce composé a de tendance à se coaguler à 100°; et moins il y a de chaux, plus il faut que la densité soit élevée pour que ce phénomène se produise.

4° Cette masse de sucrate se redissout par le refroidissement lorsque la *densité* de la solution est suffisamment *faible*.

5° Lorsque la densité est *élevée*, cette masse ne se redissout pas par le refroidissement, et reste prise ainsi indéfiniment. L'eau ne la détruit que fort lentement, et l'eau sucrée la dissout.

6° Tous les sucrates de chaux jouissent de la propriété de se troubler à 100° à une densité suffisamment élevée, de redevenir limpides à une densité moyenne de 10 ou 11° Baumé environ, et enfin de se troubler de nouveau à une densité plus faible. Cependant ces phénomènes ne se reproduisent plus lorsque les sucrates contiennent un grand excès de chaux, excès dont je n'ai pas encore déterminé la limite.

L'explication de tous ces faits découle simplement de la nature et des propriétés du sucrate tribasique de chaux. Selon moi, étant donnée une solution froide, limpide, contenant du sucre et de la chaux en proportions quelconques, *la chaleur semble favoriser la combinaison de la chaux avec le moins de sucre possible*. Il se formera donc du sucrate tribasique, de telle sorte que toute la chaux entre dans cette combinaison, le sucre en excès restant libre. Or on sait que le sucrate tribasique de chaux est soluble dans l'eau sucrée, *plus à froid* qu'à chaud, et d'autant plus qu'elle est plus dense; l'eau sucrée *très-étendue* dissout très-mal le sucrate tribasique; l'eau froide en dissout fort peu, et l'eau chaude encore moins.

Digitized by Google

Avec cela on peut se rendre un compte assez exact des phénomènes précédents, que je vais examiner l'un après l'autre.

1° Lorsque l'on chauffe un sucrate de chaux, si la chaleur provoque la formation du sucrate tribasique, pour qu'il puisse se précipiter il est nécessaire que le milieu dans lequel il se trouve ne le dissolve pas. Or, s'il se forme une trop grande abondance d'eau sucrée lorsque l'on donne naissance au sucrate tribasique, en sorte que la dissolution s'opère en ajoutant de l'eau, cette eau sucrée deviendra moins apte à dissoudre le sucrate tribasique, et celui-ci se précipitera, puisque l'eau sucrée étendue dissout mal le sucrate tribasique. Si donc la solution d'un sucrate de chaux ne se troublait pas à 100°, en étendant la liqueur suffisamment on arriverait *toujours* à provoquer la précipitation par la formation d'un milieu dans lequel le sucrate tribasique serait moins soluble.

2° Par contre, si l'on ajoute assez de sucre dans une solution de sucrate de chaux qui laisse déposer à 100° du sucrate tribasique, on arrivera à ne plus obtenir de précipitation. On conçoit que si alors on ajoute de l'eau, la précipitation reparaîtra, disparaîtra de nouveau si l'on ajoute du sucre, reparaîtra par addition d'eau, et ainsi de suite.

3° Lorsque la liqueur est suffisamment dense, et que l'excès de sucre n'est pas trop considérable, le sucrate tribasique qui se forme est tellement abondant que le liquide se prend entièrement en masse. C'est l'observation que beaucoup de chimistes ont pu faire et qui est mentionnée par M. Peligot dans son rapport à l'Académie. J'ai remarqué, du reste, que la densité nécessaire pour cette prise en masse était d'autant plus faible que le sucrate contenait un excès de chaux plus grand. Ainsi les sucrates de composition suivante :

| | | | |
|---|---|---|---|
| 171 | sucre | 29.6 | chaux |
| 171 | — | 35.0 | — |

se prennent en masse aux densités suivantes :

1.1502
1.0402

4° Dans tous les cas précédents, aussitôt que la liqueur se refroidit, elle redevient limpide comme auparavant.

Tous ces faits peuvent s'expliquer aussi bien, que l'on admette ou non la préexistence du sucrate tribasique dans les sucrates de chaux, comme le pensent MM. Boivin et Loiseau. Mais les faits suivants me paraissent inexplicables dans l'hypothèse de ces derniers chimistes.

5° Lorsque l'on chauffe à 100° un des sucrates précédents concentré de manière à avoir une densité élevée, 1,1609 par exemple pour le

Digitized by Google

sucrate contenant 171 de sucre pour 35 de chaux, la liqueur se prend en masse fort compacte. Par le refroidissement, la masse est légèrement moins dense, mais reste gélatineuse indéfiniment, quelque agitation qu'on lui communique pour vaincre l'inertie moléculaire qui empêcherait la redissolution à cause de la haute densité du liquide primitif. Lorsque l'on ajoute de l'eau, à la longue la masse se désagrége et finit par se dissoudre. L'eau sucrée la dissout de suite.

En supposant que le sucrate tribasique existât tout formé dans la liqueur primitive, comment expliquer qu'il ne se dissolve plus quand la liqueur se refroidit? Il faut que la composition de ce liquide ait changé. Il est donc probable que le sucrate tribasique n'existait pas, qu'il a pris naissance par l'action de la chaleur, et qu'il ne peut plus se dissoudre à cause des conditions nouvelles où se trouve le liquide. Il faut donc rechercher les éléments qui sont en présence.

Si l'on jette cette masse sur un filtre, qu'on la lave à l'eau tiède, et qu'on analyse la liqueur filtrée, on trouve, à peu de chose près, *la composition du sucrate monobasique* (171 sucre, 28 chaux).

Dans le sucrate employé, le sucre et la chaux sont dans le rapport de 4 équivalents de sucre pour 5 de chaux (ou, pour faciliter le raisonnement, de 24 de sucre et 30 de chaux). Mes expériences ont porté sur 58 gr. 202 de la solution du sucrate précédent fournissant 17,33 de résidu sec anhydre. Or, j'ai trouvé

| | | |
|---|---|---|
| Sur le filtre | 6.00 | gr. de sucrate tribasique. |
| Dans le liquide filtré | 12.04 | » monobasique. |
| Total | 18.04 | |

Lorsque l'on chauffe, toute la chaux, selon ce que j'avançais au commencement, se transformerait en sucrate tribasique, ce qui donnerait

10 équivalents de sucre unis à 30 de chaux,
14 » » libre.

Lorsqu'on laisse refroidir, j'ai fait remarquer que la masse devenait moins dense, ce qui annonce un changement dans la composition du magma. Or, en filtrant, nous trouvons que le sucre libre s'est emparé en refroidissant d'un équivalent de chaux aux dépens d'une certaine quantité de sucrate tribasique. En sorte que finalement on ne retrouve dans le magma que du sucrate tribasique et du sucrate monobasique dans la proportion de

3 équivalents de sucrate tribasique,
21 » » monobasique.

Digitized by Google

Je devrais donc avoir théoriquement les nombres :

| | |
|---|---|
| 5.66 | sucrate tribasique *anhydre*, |
| 11.67 | » monobasique. |
| 17.33 | |

Les nombres de l'expérience sont un peu forts, car le sucrate tribasique n'est jamais anhydre quand on le pèse, et au sucrate monobasique s'ajoute forcément une certaine quantité de sucrate tribasique dissous dans les lavages.

Donc : *un sucrate à haut équivalent de chaux et de haute densité, chauffé à 100°, puis refroidi, se transforme en un mélange de sucrate tribasique qui reste solide dans la masse, et de sucrate monobasique, qui reste dissous dans la liqueur.*

On ne peut sans doute pas, d'après cela, donner une théorie complète de la dissolution de la chaux dans le sucre; mais cette expérience écarte l'hypothèse de la préexistence du sucrate tribasique tout formé dans les solutions de sucrate de chaux, pour laisser le champ libre aux autres.

6° Lorsque l'on chauffe un sucrate de chaux, d'après ce que nous venons de voir, si la densité est élevée, le sucrate tribasique se précipite et se prend même en masse; si la densité est faible, la précipitation apparaît aussi. Donc la précipitation du sucrate tribasique se manifeste dans deux conditions extrêmes, soit par un *excès* de densité, soit par *trop faible* densité. Entre ces deux densités extrêmes, les sucrates de chaux restent limpides.

Ainsi le sucrate :

28 de chaux + 201,5 sucre

| | |
|---|---|
| Louchit fortement à une densité de | 1.153 |
| Est limpide à | 1.077 |
| Louchit de nouveau à | 1.065 |

De même le sucrate :

28 de chaux + 171 de sucre

| | |
|---|---|
| Louchit vers | 1.200 |
| Devient limpide à | 1.080 |
| Louchit de nouveau vers | 1.071 |

On voit donc que plus l'excès de chaux est grand, plus l'*écart* entre les densités extrêmes auxquelles le sucrate tribasique se précipite est petit. L'on conçoit une limite très-proche, que je n'ai pas encore déterminée, où les sucrates ne présenteront plus cette particularité de rester limpides à 100°. C'est à une densité voisine de 10 à 11° de l'aréomètre de Baumé que le phénomène a lieu pour tous les sucrates à excès de sucre.

Digitized by Google

DEUXIÈME PARTIE.

Dans tout ce qui précède, j'ai parlé en termes vagues de densités plus ou moins fortes ou faibles, auxquelles les différents sucrates de chaux doivent se troubler ou se prendre en masse. Il serait utile de déterminer les limites supérieures et inférieures des densités auxquelles un sucrate commence à se troubler, puis celles auxquelles les mêmes sucrates se prennent en masse, et enfin les conditions nécessaires pour qu'ils restent pris en masse. En faisant des tableaux comparatifs de ces différentes densités et des compositions correspondantes des liquides, on pourra établir la solubilité du sucrate tribasique de chaux à 100° dans l'eau sucrée, aux différentes densités, et peut-être résoudre le problème de la dissolution de la chaux dans le sucre.

La série des liquides calcosucrés commençant à se troubler à 100° peut s'établir ainsi :

Etant donné un sucrate de chaux défini, en dissolution, ajouter successivement des quantités égales d'une solution sucrée de composition donnée, et voir, après chaque addition, la quantité d'eau nécessaire à ajouter pour produire la précipitation à 100° du sucrate tribasique.

Je suis parti du sucrate à 1 équivalent de chaux pour 1 équivalent de sucre préparé avec des liqueurs titrées de sucre et de sucrate de chaux. C'est le moyen le plus sûr de l'obtenir, attendu que l'alcool versé dans un sucrate à excès de sucre ou de chaux produit toujours l'entraînement de quantités de sucre ou de chaux abondantes et difficiles à séparer, dans la précipitation du sucrate monobasique.

En opérant ainsi, j'ai obtenu le tableau suivant.

Pour 28 de chaux :

| Sucre. | Densité à laquelle le liquide commence à se troubler à 100°. |
|---|---|
| 171 | 1.071 |
| 201.5 | 1.065 |
| 232 | 1.060 |
| 262.5 | 1.055 |
| 293 | 1.050 |
| 323.5 | 1.0474 |
| 354 | 1.0460 |
| 384.5 | 1.0454 |

Ce tableau montre qu'à mesure que l'excès de sucre devient plus grand, la densité du liquide au sein duquel le sucrate tribasique se précipite devient plus faible, mais que la différence des densités n'est pas proportionnelle aux excès de sucre.

De plus, cette série part du sucrate monobasique. Mais elle peut se continuer en sens inverse, c'est-à-dire pour les sucrates à excès de chaux. Ainsi on observe que le sucrate

171 sucre + 28.18 chaux

Digitized by Google

ne louchit pas vers une densité de 1.148. Mais en étudiant des sucrates dont la densité et l'excès de chaux augmentent de plus en plus, on parviendrait aux sucrates se prenant en masse à 100°, par conséquent à un point tel que les limites supérieures et inférieures coïncideront.

Il est donc probable que les conditions nécessaires pour la prise en masse des sucrates à 100° découleront de celles observées dans les séries des nombres précédents, et que tous ces faits se confondront finalement dans une seule et même loi de solubilité à 100° du sucrate tribasique de chaux dans l'eau sucrée.

Ces expériences, fort délicates, demandent beaucoup de temps. Je publie ces faits importants, me réservant de faire connaître plus tard les conclusions de mon travail.

### Sur la transformation des matières albuminoïdes en urée, par M. E. RITTER.

Le *Bulletin de la Société chimique* de janvier 1871 renferme une note de M. O. Loew, qui annonce qu'il n'a pas réussi à transformer les matières albuminoïdes en urée d'après le nouveau procédé de M. Béchamp. C'est contre cette assertion que je viens protester ici d'une manière formelle.

Au mois de juillet 1870, j'ai répété les expériences de M. Béchamp avec de l'albumine, du sérum purifié, de la fibrine et du gluten; j'ai fait sept expériences et sept fois j'ai réussi; j'ai même obtenu avec le gluten des cristaux d'urée de plus de 1 centimètre de long, que M. Caillot, professeur à la Faculté de Strasbourg, a fait voir au cours aux élèves en médecine. Les rendements obtenus sont toujours très-faibles, comme le font voir les chiffres suivants :

| grammes. | | | grammes. |
|---|---|---|---|
| 30 d'albumine humide | ont | fourni | 0.09 d'urée. |
| 30 de fibrine | » | » | 0.07 » |
| 30 de gluten | » | » | 0.29; 0.31; 0.21 |

Avec le gluten, j'ai obtenu un corps précipitable par l'azotate mercurique, soluble dans l'alcool chaud, et se déposant par le refroidissement sous forme de paillettes nacrées; la guerre m'a empêché de continuer son étude, je la reprends aujourd'hui au laboratoire de M. Schützenberger.

Après la lecture de l'article de M. Loew, j'ai répété l'expérience de M. Béchamp avec du gluten, et je viens soumettre à la Société les cristaux d'urée, d'azotate et d'oxalate d'urée que j'ai obtenus dans deux opérations qui ont réussi. Une dernière expérience a échoué; c'est elle qui

Digitized by Google

m'a mis sur la voie de l'explication de la non-réussite du chimiste allemand. Il arrive un moment où la transformation lente s'active; si on remue à ce moment, on sent que le vase s'échauffe; il faut dans ce cas cesser de chauffer et même ajouter un peu d'eau froide, sinon il se produit un dégagement très-abondant d'acide carbonique et d'ammoniaque, qui font déborder le liquide. Lorsque ce cas arrive, on n'obtient aucun corps cristallisable; si au contraire la réaction se modère, on peut être sûr de la réussite, et au bout d'une demi-heure on peut continuer sans crainte à chauffer au bain-marie. En répétant l'expérience avec du gluten, j'ai pu la faire échouer à volonté, en ne prenant pas les précautions indiquées; j'ajouterai encore qu'un excès de matière albuminoïde m'a semblé être favorable à la réussite de l'opération.

### Sur le dosage de très-petites quantités de cuivre, et la présence de ce métal dans les cacaos et chocolats, par M. E. DUCLAUX.

Lorsqu'on a à doser de très-petites quantités de cuivre, le meilleur procédé à employer consiste à isoler ce métal dans une liqueur acide par l'hydrogène sulfuré, et à le précipiter ensuite à l'état métallique dans une capsule de platine par l'action du zinc. On obtient ainsi une couche adhérente, facile à laver et à peser sans pertes.

Toutefois, si on fait à la file une série d'opérations de ce genre, la capsule de platine ne présente bientôt plus la constance de poids qu'on est habitué à lui trouver. En général, son poids diminue, presque toujours lentement, quelquefois très-vite. Il augmente un peu pendant la précipitation du cuivre, revient à sa valeur primitive si on porte la capsule au rouge et si on la pèse aussitôt, mais augmente de nouveau légèrement au bout de quelque temps de séjour dans la balance.

Pour savoir d'où provenaient ces irrégularités singulières, j'ai relié ma capsule par un fil de platine à une tige de zinc pur, et j'ai plongé le tout dans de l'acide chlorhydrique pur étendu. Un dégagement abondant d'hydrogène se produit dans ces conditions sur le platine, et lorsqu'il est terminé on constate que la capsule a un peu augmenté de poids. Cette augmentation ne disparaît ni par un lavage à l'alcool, recommandé dans les traités d'analyse, ni par le séjour dans une étuve chauffée à 100°. Il faut chauffer au rouge vif et peser immédiatement pour ramener la capsule à son poids primitif. Puis, au bout de quel-



Digitized by Google

ques instants une augmentation nouvelle se produit. La variation totale pour une capsule pesant 15 grammes peut dépasser 3 milligrammes, et quand les quantités de cuivre à peser sont du même ordre de grandeur, on est exposé à des erreurs grossières.

Quand la capsule est dans les conditions dont je viens de parler, le chauffage au rouge fait apparaître quelquefois sur sa surface ces taches grises bien connues de tous les chimistes, mais beaucoup plus volumineuses, et quelquefois assez friables pour tacher les doigts à la façon du noir de fumée et céder à la moindre friction. J'ai pu, dans un cas, détacher ainsi de celle de mes capsules pour laquelle les phénomènes que je décris étaient les plus marqués, un poids de 30 milligrammes d'une substance gris noirâtre que j'ai reconnu être du platine spongieux. Il est clair, d'après cela, qu'il se forme entre le métal de la capsule et l'hydrogène, pendant le dégagement de ce gaz, une combinaison analogue à celles qui ont été signalées et si bien étudiées par Graham, combinaison qui augmente le poids du métal et qui, détruite par la chaleur, laisse le platine à l'état de mousse. Celle-ci est visible lorsque c'est la couche superficielle de la capsule qui a été ainsi transformée, mais elle est toujours apte à condenser les gaz ou l'humidité. Chaque opération en produit plus ou moins, suivant des conditions que je n'ai pas encore réussi à démêler; mais en tout cas il y a là une cause d'erreur que l'on évite par le procédé suivant :

Après précipitation du cuivre et lavage à l'alcool, on met la capsule dans une étuve à 100°, où on la laisse se ressuyer. On la porte ensuite dans la cage de la balance, et on la pèse une heure après. On dissout alors le cuivre dans une goutte d'acide nitrique étendu, et on recommence les mêmes opérations avec la capsule propre. La différence des deux pesées donne, aussi exactement que possible, le poids du cuivre.

Je me suis servi de ce procédé pour le dosage du cuivre dans les chocolats où ce métal existe toujours, mais en proportions très-faibles. Pour éviter toutes causes d'erreurs, l'incinération de la matière était faite dans une capsule d'argent, chauffée sur un fourneau dans la construction duquel n'entrait pas le cuivre. Après avoir brûlé jusqu'à 200 grammes de substance, on pesait les cendres, où je n'ai recherché que le cuivre.

Voici le tableau qui représente les résultats trouvés. Il indique pour chaque matière la proportion totale de cendres trouvées, et celle des cendres insolubles dans l'acide chlorhydrique, qui sont presque toujours de la silice ou de l'argile ferrugineuse. Dans un cas, ce résidu s'est montré formé de petits cristaux très-nets d'un silicate d'alumine.

Digitized by Google

Je fais observer que pour le dosage du cuivre, il faut que les cendres que l'on traite ne renferment pas trace de charbon, qui retiendrait avec obstination le sel de cuivre.

| | PRIX DU 1/2 KIL. | CENDRES totales. | CENDRES INSOL. DANS HCl. | CUIVRE. |
|---|---|---|---|---|
| | fr. c. | pour 1.000 | pour 1,000 | pour 1.000 |
| Cacao Maragnan..... | | 32.0 | 0 | 0.040 |
| » » ..... | | 30.2 | 9 | 0·025 |
| » Caraque..... | | 31.4 | 0.5 | 0.009 |
| » Guayaquil..... | | 29.0 | 0 | 0.024 |
| » des îles..... | | 28.0 | 0 | 0.021 |
| Pellicules Maragnan..... | | 73.2 | 10.3 | 0.225 |
| » Caraque..... | | 166.0 | 80.6 | 0.200 |
| Pellicules..... | | 95.2 | 25.9 | 0.250 |
| Pellicules..... | | 104.4 | 32.0 | 0.035 |
| Chocolat A..... | 2 » | 18.7 | 3.1 | 0.030 |
| » B..... | 2 » | 13.5 | 1.0 | 0.007 |
| » C..... | 1 60 | 14.0 | 0.8 | 0.005 |
| » D..... | 1 60 | 29.0 | 8.2 | 0.020 |
| » E..... | 1 60 | 22.0 | 2.6 | 0.010 |
| » F..... | 1 30 | 24.0 | 2.8 | 0.018 |
| » G..... | 1 25 | 28.0 | 21.0 | 0.120 |
| » H..... | 1 25 | 61.9 | 23.2 | 0.125 |
| » I..... | 1 25 | 18.9 | 4.3 | 0.005 |
| » J..... | 1 20 | 52.0 | 30.0 | 0.020 |

Les amandes des cacaos que j'ai étudiées, et que j'avais décortiquées à la main avec beaucoup de soin, renferment donc du cuivre. Les pellicules de l'amande en renferment aussi, en quantité plus considérable. Ce métal y est engagé dans une combinaison insoluble dans l'eau, mais il y en a trop peu pour qu'on puisse savoir si c'est un élément normal du cacao, ou s'il provient de l'opération du terrage à laquelle on soumet ce produit. Je dois dire pourtant que le caraque que j'ai étudié était très-sain d'écorce, que je l'ai décortiqué à la main, et qu'il n'en a pas moins présenté du cuivre. Ce fait est favorable à l'idée que le cuivre est un élément normal du cacao.

Quoi qu'il en soit, ce cuivre est plus abondant dans certaines fabrications que dans d'autres. Ainsi les chocolats D, G, H, J, les plus riches sous ce rapport, provenaient du même fabricant. Il faut

Digitized by Google

noter qu'ils présentent en même temps la plus forte proportion de cendres insolubles dans l'acide chlorhydrique étendu. Au contraire, les chocolats B et C, fabriqués dans des conditions que je sais être excellentes, contiennent très-peu de cuivre et de cendres insolubles dans les acides.

Le dosage du cuivre peut donc entrer comme élément d'appréciation dans la question de savoir si on a fait entrer dans la fabrication du chocolat une plus ou moins grande quantité des pellicules de l'amande du cacao, qui doivent y apporter un excès de cuivre, une forte proportion de celluloses et de cendres insolubles dans l'acide chlorhydrique étendu. Toutes ces conditions, lorsqu'on les trouve réunies, peuvent conduire à une conviction sérieuse, et pour montrer jusqu'où certains fabricants vont actuellement dans cette voie, je mettrai en regard l'une de l'autre les analyses complètes du chocolat H et d'un autre chocolat H', bien fabriqué.

| | Beurre. | Glucose | Sucre. | Fécule. | Cellulose. | Cendres totales. | Cendres ins. dans HCl. | Eau. | Extractif. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| H ..... | 21.2 | 1.5 | 34.2 | 6.4 | 15.6 | 6.2 | 2 3 | 3.4 | 11.4 |
| H' ..... | 27.6 | 0 | 49.8 | 1.7 | 7.0 | 2.0 | 0 | 1.8 | 10.1 |

On avait donc ajouté au chocolat H de la fécule et des pellicules de cacao, puis de l'huile, en guise de matière grasse. Je me suis en effet assuré que celle qu'on extrait du chocolat H est un mélange d'huile et de beurre de cacao.

### Sur la présence du sucre de lait dans un suc végétal, par M. BOUCHARDAT (1).

On n'a pas encore établi d'une façon certaine la présence du sucre de lait dans une substance d'origine végétale. Ce corps avait bien été signalé dans certaines graines oléagineuses, mais sans preuves suffisantes; en sorte que, jusqu'à ce jour, il semblait particulier à la sécrétion lactée des mammifères. Ce travail a pour objet de montrer que le sucre de lait se rencontre également dans certains produits d'origine végétale.

J'ai pris un échantillon d'une matière sucrée provenant du droguier *de Mérat*, et portant cette indication : « Sucre obtenu du suc de Sapotillier, Martinique, 1837; » il présentait un aspect cristallin. Cette

(1) Ce travail a été fait au laboratoire de M. Berthelot, au Collége de France.

Digitized by Google

substance a été épuisée par de l'alcool bouillant à 90 degrés centésimaux. Il est resté une partie cristalline indissoute; l'alcool a déposé, par le refroidissement, une certaine quantité de cristaux ayant le même aspect que les premiers, auxquels ils ont été réunis. Deux cristallisations nouvelles dans l'eau les ont complétement purifiés.

La matière ainsi obtenue est dure, elle croque sous la dent, sa saveur est légèrement sucrée; elle fond à 204°, en dégageant des gaz, si l'on maintient la température quelque temps; le point de fusion du sucre de lait est de 203°, d'après Lieben. La solubilité de cette matière est d'environ 14 pour 100 à la température ordinaire. Sa solution dévie fortement la lumière polarisée vers la droite; examinée au saccharimètre de Soleil, elle a exigé, pour ramener l'égalité des teintes, le même déplacement de la graduation qu'une solution de sucre de lait pur faite dans les mêmes conditions.

Traitée par la potasse à chaud, la solution de la matière brunit fortement. Elle réduit également à chaud la liqueur cupropotassique; elle précipite par le sous-acétate de plomb ammoniacal; elle ne subit pas la fermentation alcoolique dans les conditions habituelles, au contact de la levure de bière. Enfin, la matière, traitée par cinq fois son volume d'acide nitrique étendu, a laissé déposer une certaine quantité d'acide mucique. Tous ces caractères réunis démontrent l'identité de cette matière avec le sucre de lait.

Les eaux mères primitives ont été mises à évaporer et à cristalliser ensuite avec addition d'alcool à 80 degrés et éthéré; elles ont abandonné, au bout de quelque temps, des cristaux très-nets et présentant toutes les propriétés physiques et chimiques du sucre de canne.

J'ai cherché à déterminer la proportion relative des deux sucres dans la matière que j'ai employée; je n'ai pu avoir recours à l'emploi du saccharimètre, la matière contenant une certaine quantité de sucre interverti; j'ai eu recours alors à l'emploi de la méthode de fermentation, d'un côté en pesant l'acide carbonique formé, d'autre côté en mesurant ce même acide carbonique.

La première méthode m'a donné environ 51 pour 100 de sucre fermentescible, la seconde 55 pour 100, chiffre qui me paraît plus rapproché de la réalité. Le sucre examiné, provenant du suc de Sapotillier (*Achras sapota*), est donc composé de :

| | |
|---|---|
| **Sucres fermentescibles, sucre de canne** | **55** |
| **Sucre de lait** | **45** |

Digitized by Google

M. le professeur Baillon ayant bien voulu me remettre un fruit mûr de Sapotillier récolté au Caire, j'ai cherché à y caractériser le sucre de lait; pour cela j'ai traité le suc extrait par l'acétate de plomb. Après l'avoir filtré, j'ai précipité les matières sucrées par l'acétate de plomb ammoniacal. Le précipité lavé a été décomposé par l'hydrogène sulfuré; la liqueur, filtrée et évaporée en consistance sirupeuse, était constituée en majeure partie par une matière incristallisable après purification par solution dans l'alcool. Cette matière, traitée par l'acide nitrique étendu, n'a pas tardé à donner des cristaux d'acide mucique.

Tout me porte à croire que le sucre que j'ai analysé provenait du suc laiteux de la plante plutôt que des fruits.

**De la transformation des glucoses en alcools monoatomiques et hexatomiques**, par **M. G. BOUCHARDAT** (1).

Dans une précédente communication, j'ai montré qu'il se formait de la dulcite par l'action de l'amalgame de sodium sur une solution de sucre de lait modifié par les acides. En analysant plus attentivement le phénomène, j'ai reconnu qu'il est plus complexe, et qu'indépendamment des alcools hexatomiques, il se forme, sous l'influence de l'hydrogène naissant, une certaine quantité d'alcools monoatomiques, parmi lesquels j'ai pu caractériser l'*alcool ordinaire* $C^4H^6O^2$, l'*alcool isopropylique* $C^6H^8O^2$, et enfin un *alcool hexylique* $C^{12}H^{14}O^2$, identique avec celui dont MM. Erlenmeyer et Wanklyn ont préparé l'éther iodhydrique en distillant la mannite ou la dulcite avec l'acide iodhydrique. Mes expériences ont porté sur la glucose, le sucre de lait, et le sucre de lait modifié par l'action des acides.

*Glucose.* — Une solution moyennement concentrée de glucose faite à 100° et maintenue quelque temps à cette température, contenant 500 grammes de ce corps dans cinq ou six litres d'eau, a été mise en contact avec de l'amalgame de sodium contenant environ 3 pour 100 de sodium, dans de grands flacons munis d'un tube de dégagement se rendant dans des vases remplis d'eau, pour dissoudre et condenser les produits volatils qui pourraient être entraînés par le dégagement d'hydrogène. On a soin de retirer le mercure régénéré avant d'ajouter une nouvelle quantité d'amalgame. La réaction s'établit immédiatement. Cependant il semble que l'hydrogène est plus complétement absorbé quand il y a déjà dans la liqueur une certaine

(1) Ce travail a été fait au laboratoire de M. Berthelot, au Collége de France.

Digitized by Google

quantité d'alcali formé. La température s'élève sensiblement; dans un cas où l'on n'a pas refroidi le mélange, le thermomètre a marqué 60°. On est averti de la fin de la réaction quand le liquide, qui s'était d'abord coloré en brun, commence à se décolorer et prend une teinte ambrée.

A ce moment, on l'introduit dans l'appareil distillatoire et on le sature aussi exactement que possible par de l'acide sulfurique pur et étendu d'eau. On chauffe et l'on recueille le liquide aqueux chargé de composés volatils jusqu'à ce que le volume distillé soit environ le cinquième ou le sixième du volume primitif. On distille ce produit deux fois encore de la même façon, en ne recueillant chaque fois que le dixième environ du liquide placé dans la cornue. Après la dernière opération, on voit surnager au-dessus du liquide une couche huileuse, que l'on sépare de l'eau en ajoutant à celle-ci un excès de carbonate de potasse cristallisé. On obtient ainsi un liquide neutre ayant une odeur qui rappelle celle qui se développe dans le cours de certaines fermentations dites *anormales*.

Le produit volatil est desséché, distillé sur de la baryte anhydre, puis redistillé au thermomètre. On le sépare ainsi en trois produits principaux, l'un bouillant de 76 à 81°, le second de 83 à 88°, le troisième de 138 à 145°; le composé le plus volatil a été chauffé avec deux fois son volume d'acide sulfurique concentré. Les gaz qui se dégagent d'abord on été recueillis sur la cuve à mercure; après avoir été débarrassés de l'acide sulfureux et du gaz carbonique, ils sont composés d'un cinquième d'éthylène et de quatre cinquièmes de propylène. Le même produit, traité par une solution d'acide chromique, a développé immédiatement l'odeur caractéristique de l'aldéhyde. C'est donc un mélange d'alcool ordinaire et d'alcool isopropylique. Pour les séparer, on l'a réuni au produit bouillant de 83 à 88 degrés et aux parties intermédiaires. On a traité le tout par l'acide iodhydrique concentré. L'éther iodhydrique brut ainsi obtenu a été distillé au thermomètre; il se sépare en deux produits principaux, l'un passant de 70 à 75°, l'autre de 88 à 93°. L'iodure, le plus volatil, a donné à l'analyse, pour poids de l'iode combiné, 81,23; la formule de l'iodure d'éthyle correspond à 82,05 d'iode.

L'éther iodhydrique, passant de 88 à 91°, a fourni 74,72 pour 100 d'iode, nombre qui correspond exactement à la formule de l'iodure d'isopropyle, dont il a exactement la composition.

Comme nouvelle preuve de l'existence de l'alcool isopropylique, je citerai le caractère suivant. Le produit passant de 83 à 88 degrés,

Digitized by Google

étant mêlé avec une solution concentrée de chlorure de calcium, se sépare de cette solution en formant deux couches distinctes, quand on chauffe le mélange. Les deux couches disparaissent de nouveau par le refroidissement, pour former de nouveau un liquide homogène, ce qui est une propriété caractéristique de l'alcool isopropylique.

Quant au produit le moins volatil, il est constitué par un hydrate de l'alcool hexylique, dont Erlenmeyer et Wanklyn ont obtenu pour la première fois l'éther iodhydrique par l'action de l'acide iodhydrique sur la mannite. Ce composé, traité par l'acide iodhydrique, fournit un iodure identique avec le précédent, et dont le point d'ébullition est situé entre 165 et 170°. Sa composition correspond à la formule $C^{12}H^{13}I$; traité par une solution étendue de potasse à 120°, il se transforme en partie en un liquide très-volatil, insoluble dans l'eau et plus léger que ce corps, brûlant avec une flamme fuligineuse, se rapprochant par son odeur de l'amylène; c'est un hexylène.

Le résidu de la préparation, resté dans la cornue, donne, après séparation du sulfate de soude, une grande quantité de mannite, ainsi qu'il est facile de s'en assurer par l'analyse et les propriétés de ce corps.

*Sucre de lait* (*lactine*). — Une solution concentrée de sucre de lait a été traitée de la même manière que le glucose. Les produits volatils obtenus se sont trouvés identiques aux précédents; la quantité obtenue est sensiblement la même pour un même poids de sucre.

J'ai constaté la présence de l'alcool ordinaire par la formation de l'éthylène et celle de l'aldéhyde, ainsi que par les points d'ébullition des produits.

L'alcool isopropylique hydraté ainsi obtenu, et bouillant de 83 à 87°, a la même composition que l'alcool isopropylique hydraté et distillé sur la baryte, correspondant à la formule $C^6H^8O^2 + 1/2\,HO$. Mélangé avec une solution de chlorure de calcium, il forme avec elle deux couches distinctes lorsqu'on élève la température; l'éther iodhydrique préparé avec ce composé, et bouillant de 89 à 93°, a été analysé et a donné les nombres suivants :

| | | | Théorie. |
|---|---|---|---|
| C | 21,13 | » | 21,17 |
| H | 4,40 | » | 4,11 |
| I | » | 74,93 | 74,71 |

Le produit le moins volatil, passant de 140 à 150°, est constitué par de l'alcool hexylique hydraté fournissant, par l'acide iodhydrique, un éther bouillant de 165 à 170° et qui a été analysé. Cet alcool

Digitized by Google

hexylique possède une odeur aromatique qui n'est pas désagréable et qui s'éloigne complétement de l'odeur de l'alcool amylique.

Le résidu de la distillation, après séparation du sulfate de soude, laisse déposer des cristaux de dulcite identique avec le produit naturel; j'ai mesuré les angles des cristaux, qui dérivent d'un prisme clinorhombique de 112 degrés et qui se confondent avec ceux de la dulcite naturelle $C^{12}H^{14}O^{12}$.

*Sucre de lait modifié par les acides.* — Dans une précédente note, j'ai annoncé la reproduction de la dulcite par l'hydrogénation de ce produit. Les eaux mères de la dulcite ont été traitées par le sous-acétate de plomb. La liqueur, séparée du précipité, a été traitée par le sous-acétate de plomb ammoniacal, qui a précipité toutes les matières sucrées. Ce précipité, lavé, a été décomposé au sein de l'eau par l'hydrogène sulfuré; la liqueur, filtrée de nouveau et évaporée, a laissé déposer des cristaux composés d'un mélange de dulcite et d'un autre corps que l'on a pu isoler en profitant de sa plus grande solubilité dans l'eau. Ce corps, après cristallisation dans l'alcool, a tous les caractères de la mannite pure; il fond à 166° et se sublime sans décomposition sur une lame de platine chauffée; sa solubilité est de 14 à 16 pour 100 environ à 18°; la saveur en est fortement sucrée; sa solution n'a pas d'action sensible sur la lumière polarisée.

De ce fait il résulte que le sucre de lait est un composé analogue au sucre de canne et pouvant se dédoubler en deux glucoses, dont l'un fournirait par hydrogénation de la dulcite, et par oxydation de l'acide mucique; le second fournissant par hydrogénation de la mannite :

$$C^{24}H^{22}O^{22}H^2O^2 = \underbrace{C^{12}H^{11}O^{11}}_{\text{Galactose.}} + C^{12}H^{11}O^{11}.$$

Enfin, les composés alcooliques fournis par cette méthode sont les mêmes pour ces différentes matières sucrées, et consistent en alcool ordinaire, alcool isopropylique et alcool hexylique.

Je n'ai dans aucun cas pu constater la formation de la glycérine.

Il résulte également des faits qui précèdent que la dulcite, la mannite et les glucoses dont ils dérivent, sont constitués par un double groupe isopropylique. Déjà l'on avait remarqué (1) que ces substances, mannite et dulcite, étaient capables de donner avec les acides monobasiques trois séries d'éthers neutres, résultant de la combinaison d'une

(1) M. Berthelot, *Comptes rendus*, t. XLI, p. 452, 1855, et *Chimie fondée sur la synthèse*, t. II, p. 167 et suivantes.

Digitized by Google

molécule d'alcool monoatomique avec deux, quatre ou six molécules d'acide monobasique et élimination d'un nombre égal de molécules d'eau, faits qui s'expliquent aisément si l'on admet le doublement d'un groupe isopropylique $2(C^6H^6O^6) + H^2$, les combinaisons avec les acides se formant simultanément sur les deux molécules composantes. Cette constitution permet également de rendre compte de la facile transformation de ces différentes matières en alcool éthylique et acide carbonique, le groupe isopropylique $C^6H^6O^6$ se dédoublant isolément, ainsi que de la transformation de ces mêmes matières en acide lactique.

### Rectification à la notice sur la bryonicine,
### par MM. L.-L. DE KONINCK et Paul MARQUART.

La Société chimique de Paris nous a fait l'honneur de reproduire en extrait une note que nous avons publiée l'année dernière, sur une substance à laquelle, la croyant nouvelle, nous avions donné le nom de *Bryonicine*. La matière, sujet de notre travail, nous avait été remise, très-impure encore, avec l'assurance formelle qu'elle avait été extraite des racines de Bryone et obtenue comme produit accessoire dans la préparation de la Bryonine. Nous avons été victimes d'une erreur, ainsi que nous l'avons appris depuis. En effet, peu de temps après la publication de notre travail et après avoir en vain cherché à extraire notre composé d'une assez grande quantité de racines de Bryone que nous avions réunie à cette fin, nous nous sommes aperçus de son identité avec la nitronaphtaline. Or ce dernier produit est d'une origine tellement artificielle que l'idée ne nous était pas venue de lui comparer ce que nous croyions être un produit immédiat d'une plante.

Des raisons personnelles, étrangères à la science, nous ont empêchés de relever immédiatement notre méprise, et nous nous disposions à le faire dans un nouveau travail dont nous avons déjà en grande partie réuni les éléments, lorsque la publication par M. A.-G. Naguet d'observations peu bienveillantes sur notre mémoire (1) nous a forcés à devancer l'époque que nous nous étions fixée.

La note de M. Naguet, imprimée sous forme de circulaire, mais

(1) *Observations présentées à la Société chimique de Paris* (*) sur le mémoire publié par MM. L. de Koninck et P. Marquart sur la bryonicine, substance azotée nouvelle extraite des racines de bryonia dioica; par A.-G. Naguet. — Spa, le 20 octobre 1871.

(*) Aucune observation de ce genre n'a été présentée à la Société chimique de Paris, dont un anonyme a usurpé le nom dans le but évident de donner plus de force à une manœuvre déloyale. C'est pourquoi nous avons cru devoir insérer *in extenso* la rectification de MM. L. de Koninck et P. Marquart. E. W.

Digitized by Google

sans nom d'imprimeur, a été soigneusement distribuée sous bande, voire même sous enveloppe, à la plupart des personnes influentes de l'Université de Liége à laquelle l'un de nous est attaché; mais on n'a pas jugé convenable d'en adresser le moindre exemplaire à nous, qui étions cependant les principaux intéressés. Grâce à la délicatesse de ce procédé, nous avons été quelque temps avant de connaître l'existence de cette note et de pouvoir y répondre.

Afin de constater l'identité de la nitronaphtaline et de la bryonicine, nous ne nous sommes pas contentés de rapprocher les caractères de cette dernière de ceux indiqués pour la nitronaphtaline par Gerhardt, dans son excellent *Traité de chimie organique*; nous avons voulu préparer nous-mêmes ce composé et, après l'avoir convenablement purifié, nous nous sommes livrés à des essais comparatifs. Nous avons pu constater ainsi que le point de fusion coïncide exactement avec celui que nous avons donné dans notre premier travail, lorsque la nitronaphtaline est pure, et que les indications que M. Naguet a extraites à ce sujet des travaux de Laurent et de Gerhardt ne ne rapportent qu'à une substance souillée encore d'une faible proportion d'impuretés; de plus, la nitronaphtaline traitée par le perchlorure de phosphore donne lieu à la formation d'un produit liquide dont nous avions déjà constaté la production. Nous reviendrons sous peu sur cette intéressante réaction.

S'il est incontestable que le parallèle établi par M. Naguet entre les propriétés de la nitronaphtaline et celles de la bryonicine démontre que nous avons été induits en erreur en croyant à l'existence d'un nouveau produit immédiat dans la bryone, il n'est pas moins vrai qu'il démontre tout aussi clairement que les caractères et les formules indiqués par nous pour la nitronaphtaline et ses dérivés, alors que nous croyions avoir affaire à des substances d'une nature toute différente, sont parfaitement exacts; aussi n'avons-nous, sous ce rapport, ni un mot, ni un chiffre à changer à ce que nous avons écrit. Il nous paraît donc que la critique de M. Naguet n'aurait rien perdu à être plus courtoise et surtout exempte de termes qui côtoyent la malveillance et qui tendent à faire planer sur nous un soupçon de mauvaise foi que nous ne pouvons accepter et contre lequel nous protestons de toutes nos forces.

### Sur la préparation et les propriétés de l'oxyde de triéthylphosphine, par MM. J.-M. CRAFTS et R.-D. SILVA.

Dans le but d'étudier l'action de différents corps, notamment celle du chlore et du brome, sur l'oxyde de triéthylphosphine, nous avons

Digitized by Google

été conduits à essayer une méthode de préparation proposée par M. Carius (1), pour obtenir cet oxyde rapidement et en petite quantité, de préférence à celle qui consiste à oxyder la triéthylphosphine, recommandée primitivement par M. Hofmann. Une étude approfondie de la méthode de M. Carius a mis en évidence des faits intéressants qui ne sont pas mentionnés par l'auteur; de plus, cette méthode de préparation, fondée sur une des réactions les plus nettes, est très-commode, surtout en ce que le rendement, qui est plus grand que celui auquel on pouvait s'attendre d'après les vues théoriques de M. Carius, suggère des idées nouvelles touchant l'action du phosphore sur l'iodure d'éthyle.

M. Carius prépare l'oxyde de triéthylphosphine par l'action réciproque de l'iodure d'éthyle et du phosphore, chauffés à 160°, en tubes scellés, et subséquemment par celle de l'alcool sur le produit de cette réaction. Il suppose que les réactions ont lieu d'après les équations suivantes :

$$(1)\qquad P^2 + 4(C^2H^5I) = P(C^2H^5)^4I + PI^3.$$

$$(2)\quad \begin{cases} P(C^2H^5)^4I + C^2H^5OH = P(C^2H^5)^3O + C^2H^5I + C^2H^6; \\ PI^3 + 3(C^2H^5OH) = P(OH)^3 + 3(C^2H^5I). \end{cases}$$

La seconde phase de la préparation consiste simplement à chauffer de nouveau en tubes scellés et à 160° le produit obtenu dans la première phase [$P(C^2H^5)^4I + PI^3$], avec de l'alcool anhydre. Le dégagement d'hydrure d'éthyle exige que l'on se serve de tubes résistants et que l'on opère sur des quantités relativement petites de matière.

Quoique les réactions que l'on a représentées plus haut soient celles que l'on pourrait tout d'abord considérer comme probables, elles ne représentent pas la réalité des choses, ni quant à la nature, ni quant aux quantités des produits. Le produit que l'on obtient dans la première phase de l'opération est à peu près insoluble dans l'eau et n'en est guère décomposé, même à 100°; tandis que l'iodure de tétréthylphosphonium est soluble dans l'eau, et on sait, d'autre part, avec quelle rapidité cet agent décompose l'iodure de phosphore.

D'ailleurs, nous parvenons à convertir en oxyde de triéthylphosphine, non pas la moitié seulement, mais la presque totalité du phosphore employé.

Nous donnerons ailleurs plus en détail nos expériences sur le corps cristallin qui est le produit immédiat de l'action du phosphore sur l'iodure d'éthyle; il suffit de dire ici que ce corps cristallin est très-

(1) *Annalen der Chemie*, t. CXXXVII, p. 117.

Digitized by Google

fortement coloré par de l'iode, et qu'il doit son insolubilité dans l'eau et ses autres propriétés à de l'iode mis en liberté pendant la première phase de l'opération, ou qui plutôt se combine alors avec les corps $P(C^2H^5)^3I^2$ et $P(C^2H^5)^4I$, si bien que même à la température de 180° le phosphore n'y réagit qu'avec une extrême difficulté.

Quand le phosphore et l'iodure d'éthyle sont pris dans les proportions indiquées par M. Carius, il y a toujours une portion de ce corps qui échappe à la réaction dans la première phase de l'opération, et c'est ce phosphore non attaqué qui agit sur l'iode dans la seconde phase pour produire l'iodure d'éthyle, en même temps qu'il se forme une solution incolore d'oxyde de triéthylphosphine. Nous croyons que la première réaction, au lieu de s'arrêter aux résultats indiqués dans le second membre de l'équation (1), va plus loin, et que la totalité du phosphore peut être convertie en des corps capables de fournir de l'oxyde de triéthylphosphine par des réactions comme celles que représentent les équations :

$$(3)\quad \begin{cases} PI^3 + 3(C^2H^5.I) = P(C^2H^5)^3I^2 + 4I; \\ PI^3 + 3[P(C^2H^5)^4.I] + I^2 = 4[P(C^2H^5)^3I^2]; \\ P(C^2H^5)^3I^2 + C^2H^5.I = P(C^2H^5)^4I + I^2. \end{cases}$$

On peut, sans doute, essayer par des expériences directes si la réalisation de réactions de cette nature est possible; mais, comme nous avons été à même de déterminer par nos résultats quantitatifs le point important qui nous intéressait, à savoir la quantité de phosphore qui pouvait être convertie en oxyde de triéthylphosphine, nous n'avons fait aucun essai dans la voie que nous venons d'indiquer.

La méthode la plus convenable de préparation de l'oxyde consiste à chauffer 2 atomes de phosphore ordinaire avec environ 5 molécules d'iodure d'éthyle (1 p. de P et 13 p. de $C^2H^5.I$), en tubes scellés, pendant 24 heures, à la température de 175-180°. Si les corps réagissants sont secs, il ne se forme point de gaz à cette température, mais il s'en produit une petite quantité à 190-200°. On peut se servir de tubes larges et comparativement minces, attendu que la pression n'est pas très-grande. Dans un tube de $0^m,62$ de long, dont le diamètre était de $0^m,025$ et l'épaisseur du verre d'environ $0^m,002$, on prenait 300 grammes d'iodure d'éthyle. Pas un seul tube n'a fait explosion.

Le phosphore se dissout d'abord, puis il se transforme dans la modification amorphe, laquelle n'étant pas soluble dans l'iodure d'éthyle, se précipite au fond du tube sous la forme d'un gâteau solide. L'action subséquente se limite à celle qui a lieu à la surface du phosphore solide, et c'est pourquoi, lorsqu'on opère un peu en grand, il convient

Digitized by Google

de placer les tubes dans une position horizontale, de façon à offrir à l'action de l'iodure d'éthyle la plus large surface possible de phosphore.

Quand on emploie soit les proportions que nous donnons ci-dessus, soit celles indiquées par M. Carius, il y a toujours un résidu de phosphore qui n'est pas attaqué. Ce fait se reproduisait même en chauffant pendant 60 heures; mais en prenant une quantité plus grande d'iodure d'éthyle, le phosphore peut être entièrement dissous.

Le produit dans les tubes consiste en une masse cristalline colorée par de l'iode, mélangée avec un peu de liquide si l'iodure d'éthyle a été employé en excès, le tout recouvrant un gâteau de phosphore rouge. On verse le liquide dans une cornue, on y ajoute les cristaux après les avoir fondus et le phosphore après l'avoir pulvérisé. Afin de transformer tout l'iode en iodure d'éthyle, on ajoute au contenu de la cornue de l'alcool à 97°, et on soumet le tout à l'ébullition, en adaptant à la cornue un réfrigérant à reflux, et cela jusqu'à ce que l'on n'obtienne plus d'iodure d'éthyle.

Les cristaux dont il vient d'être question se dissolvent facilement dans l'alcool, en donnant une solution d'un rouge très-foncé : l'iode libre qui s'y trouve pourrait être enlevé en la faisant bouillir en présence de tournure de zinc. Le résidu que l'on obtient après le traitement par l'alcool et la séparation de l'iodure d'éthyle se présente sous la forme d'une masse blanche et solide, si la solution a été suffisamment évaporée. Ce résidu solide semble être formé d'oxyde et de l'hydrate $P(C^2H^5)^4.OH$, combinés avec des acides, du phosphore et un peu d'iode. On le distille dans une cornue de cuivre avec environ 4 parties de potasse caustique solide. Pendant cette distillation, il se dégage une petite quantité de gaz non absorbable par le brome ($C^2H^6$), un peu de phosphure d'hydrogène et de triéthylphosphine.

L'eau passe d'abord, et enfin de l'oxyde de triéthylphosphine à peu près pur. De l'eau qui distille d'abord, on peut encore, par distillation, retirer un peu d'oxyde de triéthylphosphine.

Le composé $P(C^2H^5)^3I^2$, qui figure dans le système d'équations (3), fournit très-probablement de l'oxyde par l'action de l'alcool et de la potasse :

$$(4)\quad \begin{cases} P(C^2H^5)^3I^2 + 2KHO = P(C^2H^5)^3O + 2KI + H^2O; \\ P(C^2H^5)^3I^2 + 2(C^2H^5OH) = P(C^2H^5)^3O + 2(C^2H^5I). \end{cases}$$

Que ce soit la potasse qui réagisse sur le composé $P(C^2H^5)^3I^2$, ou bien que ce soit l'alcool, il ne doit se former aucun gaz, d'après nos interprétations [système d'équations (4)]. Mais la décomposition par l'hy-

Digitized by Google

drate de potassium du corps $P(C^2H^5)^4I$, ainsi que nous le savons par les recherches de M. Hofmann, est accompagnée d'une formation d'hydrure d'éthyle :

$$P(C^2H^5)^4I + KHO = P(C^2H^5)^3O + KI + C^2H^6.$$

Des considérations précédentes il résulte que si on mesure la quantité de gaz qui se produit quand on traite un poids donné de la masse cristalline supposée formée par les corps $P(C^2H^5)^3I^2$ et $P(C^2H^5)^4I$, on pourra estimer les quantités relatives de ces deux corps. Par ce moyen, nous avons constaté que la masse cristalline est presque exclusivement formée par le composé $P(C^2H^5)^3I^2$.

Si l'on ne peut pas faire la distillation dans une cornue de cuivre, on peut séparer l'oxyde en ajoutant de la potasse caustique au résidu que l'on obtient après le traitement par l'alcool. L'oxyde se sépare alors sous forme d'une couche huileuse, renfermant une certaine quantité de l'hydrate $P(C^2H^5)^4OH$. Cette couche huileuse distillée donne l'oxyde, en même temps qu'il se dépose un résidu peu abondant formé principalement d'iodure de potassium.

Voici les résultats de quelques opérations :

I. On a chauffé pendant 60 heures, et à la température de 175-180°, 22,7 grammes de P et 200 grammes de $C^2H^5I$.

On a obtenu :

| | |
|---|---|
| Oxyde pur $P(C^2H^5)^3O$ | 45,5 grammes. |
| $C^2H^5I$ (régénéré) | 155 — |

De l'iode, équivalant à 28,8 grammes, de $C^2H^5I$ restait combiné avec la potasse, et 16,2 grammes de $C^2H^5I$ ont été perdus. Après le traitement avec l'alcool, 5,3 grammes de P sont restés non attaqués, de sorte que 17,4 grammes seulement de phosphore ont pris part à la réaction. D'après l'équation de M. Carius, cette quantité de phosphore fournirait 37,6 grammes de $P(C^2H^5)^3O$.

Quant aux 17,4 grammes de phosphore qui ont pris part à la réaction, nous les divisons de la manière suivante :

| | | |
|---|---|---|
| P dissous dans l'alcool sous forme d'acides | | $= 3,8^{gr}$ |
| P obtenu sous forme de $P(C^2H^5)^3O$ | $= 10,5^{gr}$ | |
| P sous forme de $P(C^2H^5)^3O$ perdu pendant la distillation | $= 3,1^{gr}$ | $= 13,6^{gr}$ |
| | | $17,4^{gr}$ |

Plus des 4/5 du phosphore ont donc été convertis en oxyde de triéthylphosphine.

Digitized by Google

Il faut remarquer qu'une grande partie des 3,8 grammes de phosphore se combine avec l'iode libre et ne prend aucune part dans la réaction qui a lieu dans les tubes. En retranchant cette portion de phosphore, le rendement d'oxyde est encore plus favorable.

II. On a chauffé à 180° et pendant 5 heures 85,3 grammes de P et 415 grammes de $C^2H^5I$.

57 grammes de P sont restés intacts. Il en résulte que 28,3 seulement de P ont pris part à la réaction.

89,5 grammes de $P(C^2H^5)^3O$ pur ont été obtenus, et 325 grammes de $C^2H^5I$ regagnés.

D'après l'équation de M. Carius, 28,3 grammes de P donneraient 61,1 grammes de $P(C^2H^5)^3O$.

III. On a chauffé pendant 24 heures à 175° 47 grammes de P et 500 grammes de $C^2H^5I$.

34 grammes seulement de P ont pris part à la réaction.

On a obtenu 106 grammes de $P(C^2H^5)^3O$.

D'après l'équation de M. Carius, 34 grammes de P auraient donné 73,4 grammes de $P(C^2H^5)^3O$.

Plusieurs autres opérations ont conduit à des résultats semblables.

Nos équations exigent deux fois plus de produit que celles de M. Carius, et nos résultats s'accordent assez bien avec la théorie, attendu que, dans des opérations de cette nature, il n'est guère possible d'éviter une certaine perte pendant la distillation, et surtout dans une cornue ayant un dépôt solide si abondant.

*Propriétés de l'oxyde de triéthylphosphine.* — Nous avons peu de chose à ajouter à la description des propriétés de ce corps, que nous devons aux recherches bien connues de M. Hofmann.

Le point d'ébullition de l'oxyde pur est situé à la température de 242,8-243°, sans correction. Son point de fusion est à 51°,9. Le thermomètre reste longtemps stationnaire à cette température et s'abaisse seulement de 2 ou 3 degrés quand la masse devient pâteuse.

L'oxyde de triéthylphosphine est très-hygroscopique, et une quantité d'eau très-faible abaisse considérablement et son point d'ébullition et son point de fusion.

Dans la combustion de l'oxyde de triéthylphosphine, outre que la présence d'humidité diminue la quantité de carbone, il y a encore une cause d'erreur qui se porte sur cet élément, c'est que l'acide phosphorique qui se forme pendant la combustion retient une certaine quantité de carbone, ce qui fait que les analyses ne peuvent pas être très-exactes.

Digitized by Google

Voici les résultats de plusieurs analyses de ce composé :

I. Oxyde bouillant à la température de 242,8-243° et se prenant en masse à 51°,9 :

| | |
|---|---|
| Substance employée | 0gr,3675 |
| $CO^2$ obtenu | 0 7195 |
| $H^2O$ — | 0 3720 |

II. Oxyde passant à 242,9-243° et se prenant en masse cristalline à 51°,7 :

| | |
|---|---|
| Substance employée | 0gr,4248 |
| $CO^2$ obtenu | 0 8330 |
| $H^2O$ — | 0 4233 |

III. Oxyde passant à 242,4-242°,9 :

| | |
|---|---|
| Substance employée | 0gr,2350 |
| $CO^2$ obtenu | 0 4567 |
| $H^2O$ — | 0 2420 |

IV. Oxyde passant à 239,4-242°,4 :

| | |
|---|---|
| Substance employée | 0gr,4645 |
| $CO^2$ obtenu | 0 9105 |
| $H^2O$ — | 0 4775 |

Soit en centièmes :

| | | I. | II. | III. | IV. | Calcul. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| C | = | 53,39 | 53,48 | 53,00 | 53,45 | 53,75 |
| H | = | 11,25 | 11,07 | 11,43 | 11,42 | 11,19 |

La portion de l'oxyde qui bout entre 230 et 240° reste liquide à la température ordinaire, quoiqu'elle ne renferme qu'une quantité extrêmement petite d'eau.

Dans le courant de nos expériences, nous avons fait des essais pour obtenir la triéthylphosphine avec l'oxyde : pas une trace du premier de ces composés ne se forme sous l'influence réductrice du zinc en présence d'une solution alcaline.

On sait que les métaux, même le sodium, ne réduisent pas l'oxyde, mais qu'ils réduisent son sulfate : on a cherché, mais également en vain, à transformer l'oxyde en sulfate.

L'hydrogène sulfuré est sans action sur l'oxyde de triéthylphosphine.

Quand on chauffe l'oxyde, jusqu'à l'ébullition, avec du soufre, ce dernier s'y dissout d'abord en petite quantité en donnant une belle couleur bleue non permanente; et si l'on continue à chauffer le mélange des deux corps pendant un temps un peu considérable, on ne parvient à produire aucun dégagement de gaz sulfureux, et il ne se forme point de sulfate.



Digitized by Google

L'action du chlore et du brome sur l'oxyde prouve combien grande est sa stabilité et sa résistance à l'action des agents oxydants.

Une solution aqueuse de l'oxyde, saturée de chlore, conserve sa couleur verdâtre pendant plusieurs jours d'exposition à la lumière diffuse, et il ne se forme aucune trace d'acide chlorhydrique.

L'oxyde sec peut être saturé de chlore à 100°, sans que la moindre réaction ait lieu; et si l'on dissout cette solution dans une petite quantité d'eau, il se produit un dégagement considérable de chlore.

Lorsqu'un courant de chlore sec passe à travers de l'oxyde maintenu en fusion dans un bain d'huile, il y a une action appréciable entre 180 et 200°, avec dégagement de gaz chlorhydrique. Le produit de substitution que l'on obtient alors se décompose presque complétement quand on essaye de le distiller.

L'oxyde se dissout dans le brome avec une légère élévation de température; mais à l'évaporation le brome s'échappe en laissant des cristaux d'oxyde. Quand on ajoute du brome à une solution aqueuse très-concentrée de l'oxyde, le brome s'y dissout d'abord; mais par l'addition d'une quantité considérable de cet élément, il se sépare et entraîne avec lui presque tout l'oxyde, lequel peut être séparé presque en totalité de sa solution dans le brome par des lavages réitérés avec de l'eau.

Si l'on distille, avec de l'eau, un mélange d'oxyde et de brome, la majeure partie de ce dernier passe avec la vapeur d'eau, puis l'oxyde pur distille en laissant un faible résidu formé par un produit bromé.

Afin de parvenir à produire une action du brome sur l'oxyde, on a chauffé les deux corps en tubes scellés et en présence de l'eau. Dans ces conditions, les tubes étant tenus verticalement, il se sépare deux couches, dont l'inférieure, très-colorée, est formée d'une solution de l'oxyde dans le brome. Sous l'influence de la chaleur, cette couche inférieure diminue, en même temps que sa couleur devient de moins moins intense.

Dans une des expériences, et lorsque l'on avait pris 72 grammes de brome et 24 grammes d'oxyde, l'action s'est presque complétée après que le mélange a été chauffé pendant cinq heures à 190°. Le produit obtenu dans cette réaction a été distillé dans le vide; il passait en subissant une très-légère décomposition. Des portions de ce produit ont été analysées, et les résultats des analyses nous conduisirent à supposer que l'acide bromhydrique, formé dans la réaction, se combine avec des produits de substitution en proportions différentes. D'ailleurs nous avons cru qu'avant d'étudier les produits de substitution, auxquels

Digitized by Google

le chlore et le brome donnent lieu en agissant sur l'oxyde, il était nécessaire de connaître l'action des acides chlorhydrique et bromhydrique sur le même corps.

L'iode semble se combiner avec l'oxyde de triéthylphosphine en solution aqueuse.

*Action des acides chlorhydrique et bromhydrique sur l'oxyde de triéthylphosphine.* — Dans ses recherches importantes, Hofmann a porté son attention surtout sur cette classe remarquable de composés nouveaux, qu'il produisit en faisant agir le bromure d'éthylène, le chloroforme, etc., sur la triéthylphosphine. Aussi s'occupa-t-il fort peu de l'action des acides halogènes sur l'oxyde de triéthylphosphine (1). Pour ce qui concerne l'action de l'acide chlorhydrique sur l'oxyde, supposa que l'oxygène de ce dernier est remplacé par du chlore :

$$P(C^2H^5)^3O + 2HCl = P(C^2H^5)^3Cl^2 + H^2O;$$

mais de telle sorte qu'il restait toujours une partie d'oxyde de triéthylphosphine non attaquée. Il analysa des composés contenant :

$$P(C^2H^5)^3O;\ P(C^2H^5)^3Cl^2,$$

combinés avec du chlorure de platine et de l'iodure de zinc, ces composés ayant été obtenus en faisant agir le chlorure de platine et l'iodure de zinc sur une solution aqueuse des produits immédiats provenant de l'action de l'acide chlorhydrique sur l'oxyde.

Le remplacement de l'oxygène par le chlore, lequel conduit à la formation des deux composés de zinc et de platine que l'on vient de mentionner, doit avoir lieu seulement en présence de ces métaux et au sein de solutions aqueuses; car aucune réaction de cette nature ne se produit quand on traite l'oxyde de triéthylphosphine, soit seul, soit dissous dans l'eau, par les acides halogènes.

Dans le cas de l'acide chlorhydrique, l'oxyde dissout simplement le gaz, et la quantité qui en est retenue par la solution varie avec la température et la tension du gaz, ou, ce qui revient au même, avec la pression atmosphérique.

En opérant ainsi, il ne se forme aucune trace d'eau, et le produit qui résulte de la réaction ne renferme aucun composé sur lequel le zinc ou le sodium puisse réagir, ce qui ne serait pas le cas s'il s'y trouvait le chlorure $P(C^2H^5)^3Cl^2$.

L'oxyde de triéthylphosphine sec, saturé à une température quelconque au-dessus de son point de fusion, avec du gaz chlorhydrique

(1) *Jahresbericht* (1860), p. 382.

Digitized by Google

également sec, perd une portion de ce gaz quand on le chauffe à une température plus élevée. Il en est de même, c'est-à-dire qu'il perd encore du gaz HCl, quand on le soumet à l'action d'un courant d'air sec.

L'oxyde que l'on sature de gaz chlorhydrique à une température comprise entre 180 et 190° contient 22,8 % de HCl.

Dans une autre expérience, le produit saturé à 180° contenait 24,2 % de HCl. Ce corps s'est solidifié, sous forme d'une masse cristalline dure, à 122°,7; la température s'est abaissée jusqu'à 119° pendant que la masse était encore pâteuse.

Tous ces produits perdent une partie de leur acide chlorhydrique quand on les chauffe dans un courant d'air sec et par la distillation soit dans l'air, soit dans le vide. Quand on les distille dans l'air, ils commencent à bouillir à 250°, mais ils ne présentent pas un point d'ébullition fixe.

Le dernier de ces produits, chauffé jusqu'à 225° dans un courant d'air sec, ne contenait plus que 15,1 % de HCl, et se solidifia sous forme d'une masse cristalline à 98°,5.

Le premier produit a été distillé sous une pression de 75$^{mm}$ de mercure, et a passé entièrement entre 170 et 180°. Il a commencé à cristalliser à 96°,5, mais pendant la solidification la température s'est élevée jusqu'à 96°,9. Ce même phénomène d'élévation de température pendant la cristallisation a été observé dans d'autres produits de l'action d'acides halogènes sur l'oxyde. Ce corps contenait 15,79 % de HCl.

Afin de voir si une différence dans le point de fusion pouvait permettre de séparer un produit défini, une portion a été fondue, puis versée en partie dans un autre vase avant la solidification: le reste contenait néanmoins 15,95 % de HCl.

Toutes ces déterminations de HCl ont été faites dans des solutions aqueuses, rendues acides par de l'acide nitrique, que l'on précipitait par l'azotate d'argent.

Il semblait probable que si un composé chimique défini s'était formé, ce ne pouvait être que le composé $P(C^2H^5)^3Cl.OH$ :

$$P(C^2H^5)^3O + HCl = P(C^2H^5)^3Cl.OH.$$

Ce composé $P(C^2H^5)^3Cl.OH$ renferme 21,4 % de HCl.

Pendant les distillations des corps que nous venons de décrire, nous avons obtenu, sous la forme de petits cristaux soyeux ressemblant à l'anhydride sulfurique, une substance ayant la composition du corps

$$P(C^2H^5)^3Cl.OH,$$

Digitized by Google

au moins en ce qui concerne le chlore. Ces cristaux, d'ailleurs très-légers, se produisaient par sublimation à une certaine température et disparaissaient si la température s'élevait, ou s'il y avait des traces d'humidité. La condition la plus favorable à leur formation semblait se produire quand un courant de gaz chlorhydrique parfaitement sec, mêlé d'air, passait très-doucement au travers de l'un des produits que nous avons décrits, pendant qu'il était maintenu fondu à 100° dans un bain d'huile. Il semblait se former quand l'oxyde, renfermant une proportion de HCl moindre que 21,4 %, était amené, sous forme de vapeur, au contact avec HCl dilué dans de l'air.

Deux portions de ces cristaux ont fourni à l'analyse les résultats suivants :

I. Substance = 0gr,3316; AgCl obtenu = 0gr,2730
II. Substance = 0gr,6490; AgCl obtenu = 0gr,5040.

| I | II | Théorie. |
|---|---|---|
| HCl = 20,94; | HCl = 19,76; | HCl = 21,04. |

Ces cristaux, une fois fondus, se solidifient à 127°,5, et de ce que leur point de solidification présente un maximum vers lequel convergent ceux des corps contenant plus et moins de gaz chlorhydrique, on est conduit à supposer qu'ils constituent un composé chimique défini.

Tous ces composés, renfermant de l'acide chlorhydrique, se dissolvent très-rapidement dans l'eau, et leurs solutions, décomposées par de la potasse caustique, fournissent de l'oxyde pur.

Quand on chauffe, avec de la grenaille de zinc, un de ces produits résultant de l'action du gaz chlorhydrique sec sur l'oxyde, il se dégage de l'hydrogène, en même temps qu'une portion de l'oxyde distille. La quantité de ce dernier corps qui est retenue par le chlorure de zinc peut être mise en liberté par la potasse caustique. Dans cette réaction il ne se forme aucune trace de triéthylphosphine.

Afin d'obtenir des données qui pourraient nous guider dans l'étude de l'action du brome sur l'oxyde, nous avons essayé l'action d'une solution concentrée (à 64 %) d'acide bromhydrique sur le premier de ces composés, en tubes scellés et à la température de 118°. Le produit de la réaction, après avoir été séparé par distillation de la solution aqueuse de gaz bromhydrique, a lui-même passé à la distillation presque d'une manière constante entre 205 et 210°, sous une pression de 50mm de mercure. Il a donné à l'analyse les résultats suivants :

I. Substance = 0gr,6171; $CO^2$ = 0gr,8082, $H^2O$ = 0gr,4461
II. Substance = 0gr,6740; AgBr = 0gr,5096.

Digitized by Google

| I | II | Théorie. $(P(C^2H^5)^3O + HBr)$ |
|---|---|---|
| C = 35,72 | | » 32,09 |
| H = 8,03 | | » 7,44 |
| Br = » | 32,17 | » 37,21 |

Ce produit diffère beaucoup du composé $P(C^2H^5)^3O + HBr$.

Si nous admettons qu'il n'est qu'une solution de HBr dans $P(C^2H^5)^3O$, un mélange contenant :

32,57 % de HBr
67,43 % de $P(C^2H^5)^3O$

devrait renfermer :

Carbone = 36,23
Hydrogène = 7,90;

or nous avons trouvé :

Carbone = 35,72
Hydrogène = 8,03.

Ce produit a été redistillé sous une pression de 36mm de mercure, et a passé entre 198 et 203°. L'analyse a fourni :

I. Substance = 0gr,7325; $CO^2$ = 0gr,9720; $H^2O$ = 0gr,3425.
II. Substance = 0gr,6810; AgBr = 0gr,5013.

| I | II | Théorie. $(P(C^2H^5)^3O + HBr)$ |
|---|---|---|
| Carbone = 36,18 | | » 32,09 |
| Hydrogène = 8,23 | | » 7,44 |
| Br » | 31,16 | » 37,21 |

Dans une autre expérience, et lorsque l'oxyde sec était saturé à 150° par du gaz bromhydrique, nous avons constaté qu'il ne se formait pas d'eau. Le produit de cette réaction a commencé à distiller dans l'air à 260°, et la moitié, à peu près, a passé entre 270 et 300°. Il restait dans la cornue un résidu qui commençait à se décomposer à 340°.

Nous sommes conduits à penser que l'acide bromhydrique, comme l'acide chlorhydrique, se combine avec l'oxyde de triéthylphosphine, de même que ces acides se combinent avec l'eau, et c'est seulement dans des circonstances exceptionnelles que l'on obtient un produit présentant une formule simple. Il est à peine nécessaire de mentionner combien la formation de tous ces composés rend difficile l'étude des produits de substitution du chlore et du brome sur l'oxyde de triéthylphosphine.

Il y a plusieurs questions intéressantes étroitement liées à l'étude de ces produits de substitution, questions si importantes, à notre

Digitized by Google

avis, qu'elles méritent une investigation complète. Dans les produits de substitution avancée, on pourrait chercher à déterminer si plusieurs atomes de chlore ou de brome se trouvent dans une ou dans différentes molécules d'éthyle. Probablement aussi, comme dans le cas du silicium-éthyle, dans une molécule d'éthyle, contenant plusieurs atomes de chlore ou de brome, ces derniers pourraient être chassés et remplacés par de l'oxygène, ce qui conduirait à une nouvelle classe d'acides du phosphore, qui, peut-être aussi, pourraient être obtenus par une oxydation graduelle de l'oxyde de triéthylphosphine, à l'aide du brome et de l'eau, à une haute température.

Quelques expériences que nous avons faites nous portent à croire que l'oxyde de triméthylphosphine peut être avantageusement préparé par le procédé que nous avons décrit, et ce corps peut se prêter, mieux que son homologue éthylique, à l'étude de ses produits de substitution.

Qu'il nous soit permis d'adresser ici nos remerciements à M. le professeur Williamson, qui a bien voulu nous fournir, dans son laboratoire, à Londres, les moyens de poursuivre ces recherches.

### Note sur les phénols,

par **MM. Ch. GIRARD** et **G. de LAIRE** (1).

MM. Dusart et Bardy ont présenté dernièrement à l'Académie une note ayant pour titre : *Faits pour servir à l'histoire des phénols.*

Dans cette note ces chimistes cherchent à démontrer :

1° Que la fonction chimique du groupe de corps désignés sous le nom de phénol, etc., etc., n'est pas encore déterminée. Nous croyons, quant à cette première assertion, qu'il suffit de les renvoyer à la *Chimie synthétique* de M. Berthelot, 1er vol., p. 466.

2° Que les phénols tiennent en partie des propriétés de l'hydrocarbure dont ils dérivent, et de celles de l'alcool dont ils ont la composition.

Ils forment le terme de passage en procédant de l'un et de l'autre type, mais en offrant aux réactions des affinités plus limitées.

Ils considèrent les combinaisons produites avec l'acide sulfurique et le phénol comme des dérivés analogues aux sulfovinates; les produits de substitution du chlore, du brome ou de l'iode avec l'hydroxyle du phénol, comme de véritables éthers.

(1) Communication faite à la Société chimique par M. Ch. Girard.

Digitized by Google

Ils citent à l'appui de leur manière de voir une foule de réactions, sans toutefois donner le détail de leurs expériences.

Nous en avons reproduit un certain nombre et nous sommes arrivés à des résultats tout à fait en contradiction avec ceux qu'ils ont publiés.

Nous rappelons, en même temps que nos expériences, celles faites avant nous par MM. Berthelot, Wurtz, Kekulé, Kœrner, Jungfleisch, Lauth, etc.

MM. Dusart et Bardy annoncent qu'ils ont produit la diphénylamine en chauffant le chlorhydrate, le bromhydrate, l'iodhydrate d'aniline, avec l'acide phénique en excès.

Ce n'est pas le fait que nous voulons contester. Mais nous ferons remarquer que M. Berthelot (1) a chauffé du phénol saturé de gaz ammoniac à 280° pendant 24 heures, et qu'il n'a obtenu qu'à peine la coloration décelant des traces d'aniline. Ce savant a chauffé sans plus de succès à 280° et même à 360° le phénol et le chlorhydrate ou l'iodhydrate d'ammoniaque.

D'après MM. Dusart et Bardy, les acides oxyphénylsulfureux seraient analogues aux acides sulfoviniques.

Si nous nous reportons aux opinions émises par MM. Kekulé et Berthelot :

M. Kekulé (2) fait remarquer que l'acide oxyphénylsulfureux n'est pas l'analogue de l'acide éthylsulfurique; il n'est pas un éther acide de l'alcool phénique (phénol).

L'hydrogène typique du phénol ne joue aucun rôle dans sa formation, il se retrouve au contraire dans le produit; e reste $SO^3H$, loin de remplacer cet hydrogène, prend plutôt la place d'un atome d'hydrogène provenant du phényle; c'est un sulfodérivé du phénol :

$$C^6H^4\begin{cases}OH\\SO^3.H.\end{cases}$$

Tandis que l'acide benzolsulfurique échange le groupe $SO^3H$ contre le reste OH de l'eau et donne du phénol, les sulfacides du phénol, qui contiennent déjà le reste OH, donnent un produit bihydroxylé.

Ajoutons que les oxyphénylsulfites de potassium, de sodium, de baryum, sont très-stables; ils peuvent supporter une température de 240° sans se décomposer.

M. Berthelot (3) a réussi à faire la synthèse du phénol en partant de l'acétylène $C^2H^2$. Il prépare l'acide acétylsulfurique $C^2H^2SO^4H^2$, au

(1) *Bulletin de la Société chimique*, p. 314 (1870).

(2) *Bulletin de la Société chimique*, t. VIII, p. 198 (1867).

(3) *Bullet. de la Soc. chim.*, p. 373, t. XI (1869).

Digitized by Google

moyen de l'acétylène et de l'acide sulfurique ordinaire; cet acide se décompose facilement par l'eau en alcool acétylique et en acide sulfurique. En faisant réagir l'acide sulfurique fumant sur l'acétylène, il obtient l'acide acétylénosulfurique $C^2H^2SO^3 + nH^2O$. Ce dernier ne se décompose pas par l'eau; avec la potasse fondue, il donne du phénol. Il existe entre ces deux acides la même différence qu'entre l'acide éthylsulfurique et l'acide éthylénosulfurique (iséthionique).

On conçoit du reste qu'un alcool qui dérive de $C^2H^2O$ diffère d'un alcool proprement dit, dérivé de $H^2O$.

Enfin, pour terminer avec les acides sulfodérivés, nous ferons remarquer que dans l'action du cyanure de potassium sur les sels de sodium ou de plomb de l'acide oxyphénylsulfureux, théoriquement il ne peut pas se produire de benzonitrile (cyanure de phényle), mais un composé correspondant à la formule $C^6H^5OCN$ (salicylonitrile). Du reste, nous avons retrouvé sensiblement la quantité de phénol correspondant à l'oxyphénylsulfite employé. MM. Mertz et Mulhauser (1) ont obtenu le cyanure de phényle par l'action du cyanure de potassium sur l'acide benzolsulfurique (phénylsulfureux).

Nous avons chauffé en vase clos une molécule d'aniline et une molécule d'oxyphénylsulfite de sodium à 250-280° pendant 48 heures, sans obtenir de diphénylamine; l'oxyphénylsulfite d'aniline, dans les mêmes conditions, ne nous a pas donné non plus de diphénylamine (2).

L'oxyphénylsulfite d'ammoniaque chauffé en vase clos à la même température ne nous a pas fourni traces d'aniline.

Pour obtenir de la diphénylamine, il faut employer un excès d'aniline.

Il nous reste à examiner si les chlorures, bromures, iodures de phényle jouent, ainsi que l'annoncent MM. Dusart et Bardy, le rôle d'éthers.

Cette question a déjà été traitée par MM. Lauth, Kœrner, Riche, Jungfleisch, etc.

Les chlorures, bromures, iodures de phényle chauffés avec la potasse caustique, ou en solution alcoolique et sous pression à 250°, ne sont pas altérés; ils résistent également à une solution alcoolique d'am-

(1) *Bulletin de la Société chimique*, p. 47, t. x (1868).

(2) M. E. Kopp, dans une communication à la Société chimique de Zurich (17 juillet), annonce que par la distillation des oxyphénylsulfites d'aniline il a obtenu du phénol et de l'acide sulfanilique :

$$(C^6H^6O.SO^3)C^6H^7O = C^6H^7N.SO^3 + C^6H^6O$$

D'un autre côté, M. Müller a trouvé comme produits de décomposition de l'acide sulfanilique par la chaleur, du sulfite et du sulfate d'aniline.

Digitized by Google

moniaque; on n'a pas obtenu traces d'aniline. Le cyanure, l'acétate d'argent ne réagissent pas sur ces corps.

M. Lauth (1) a chauffé en vase clos à 250° du bromure de phényle et de l'aniline, et n'a pas obtenu trace de diphénylamine.

Nous avons répété ces expériences avec le chlorure de phényle. Nous avons chauffé, pendant quatre jours, à 250° 16 gr. de chlorure de phényle et 12 gr. d'aniline; après ce temps, nous avons constaté qu'il n'y avait pas eu de réaction; nous avons porté alors la température à 320° et l'avons maintenue 50 heures. A l'ouverture des tubes, nous n'avons pas constaté de dégagement d'ammoniaque sensible; le produit traité par HCl, puis distillé, nous a donné 14 gr. de chlorure de phényle.

La même expérience, dans les mêmes conditions, a été faite avec le bromure de phényle. Nous avons employé 24 gr. de bromure et 15 gr. d'aniline; à l'ouverture des tubes nous avons constaté un dégagement d'ammoniaque ; le produit traité par HCl, puis distillé, nous a donné 18 gr. de bromure ; le chlorhydrate d'aniline repris par l'eau a laissé déposer un corps ayant l'aspect de la diphénylamine; il pesait 0,450. Nous avons constaté que le bromure de phényle, agité avec de l'eau, donnait avec le nitrate d'argent un léger précipité; le peu de diphénylamine formé provenait donc de l'action de l'aniline sur le bromhydrate; la présence du reste $AzH^3$ vient encore appuyer cefait.

Chaque expérience a été faite en double.

M. Lauth a fait réagir également le sodium sur un mélange de bromure de phényle et d'aniline; il n'a obtenu dans ce cas que du diphényle, sans que l'aniline soit entrée en réaction. Nous avons répété ces expériences et nous n'avons trouvé que des traces de diphénylamine. Suivant le même chimiste, l'acétate de phényle et l'aniline chauffés sous pression à 250°, au lieu de fournir de l'acide acétique et de la diphénylamine, ne lui ont donné que du phénol et de l'acétanilide.

On conçoit que nous avons limité nos expériences sans suivre MM. Dusart et Bardy dans la longue série de faits qu'ils annoncent, et qui sont en contradiction avec l'expérience et avec les résultats obtenus par les savants dont nous avons cité les travaux.

### Sur la nature complexe de la cathartine et sur une nouvelle substance contenue dans le séné,

par **M. Edme BOURGOIN.**

En 1821, dans une analyse remarquable, Lassaigne et Feneulle ont retiré du séné un produit qui a été considéré par ces chimistes comme

(1) *Bulletin de la Société chimique*, p. 164, t. xx (1865).

Digitized by Google

le principe purgatif de la plante, la cathartine étant au séné ce que l'émétine est à l'ipécacuanha.

A la suite de recherches physiologiques faites en commun avec M. le docteur Bouchut, j'ai reconnu que la cathartine n'était pas un principe défini : c'est un mélange contenant au moins trois substances distinctes, dont une nouvelle que j'ai découverte récemment et qui sera désignée ici sous le nom de chrysophanine.

Ces trois substances sont :

1° L'acide chrysophanique;

2° Un glucose dextrogyre;

3° La chrysophanine.

I. — *Acide chrysophanique.*

La cathartine, préparée en suivant le procédé de Lassaigne et Feneulle (1), est agitée avec de l'éther lavé qui se colore en jaune; on renouvelle ce traitement tant que la coloration se produit. Les liqueurs réunies, puis filtrées et évaporées, laissent un résidu acide, qui se trouble par l'eau, mais très-soluble dans l'alcool et dans l'éther, ainsi que dans les alcalis, qui donnent lieu à une solution d'un rouge magnifique.

Ce corps est de l'acide chrysophanique sensiblement pur.

La quantité d'acide ainsi obtenue est peu considérable; de plus, comme l'épuisement est difficile, on conçoit aisément comment Lassaigne et Feneulle ont pu croire à l'insolubilité de leur produit dans l'éther.

L'acide chrysophanique n'existe qu'en petite quantité dans la plante, ce qui explique pourquoi quelques chimistes ont échoué dans la recherche de ce principe, depuis que sa présence a été signalée dans le séné par Batka. Rien de plus facile cependant que de le mettre en évidence; en effet, il suffit de faire infuser quelques feuilles dans l'eau; le liquide peu coloré prend immédiatement une teinte rouge caractéristique quand on l'additionne d'un peu d'ammoniaque.

II. — *Glucose dextrogyre.*

La cathartine, débarrassée par l'éther de l'acide chrysophanique qu'elle contient, donne avec l'eau une solution limpide, quoique fortement colorée. Cette solution possède les caractères suivants :

1° Elle fermente sous l'influence de la levure de bière, en donnant de l'acide carbonique et de l'alcool;

2° Elle réduit abondamment la liqueur cupropotassique;

(1) *Annales de Physique et de Chimie*, t. XVI (1821).

Digitized by Google

3° Privée de la chrysophanine qu'elle contient et décolorée par le charbon, elle dévie à droite le plan de polarisation de la lumière polarisée.

Ces trois caractères ne peuvent laisser aucun doute sur la présence d'un glucose dextrogyre. On peut, du reste, l'isoler de la manière suivante : A de la cathartine privée d'acide chrysophanique, on ajoute du sous-acétate de plomb; on sépare le précipité volumineux qui se produit, puis le liquide, privé de l'excès de réactif par l'hydrogène sulfuré, est évaporé à siccité. Le résidu est constitué par du glucose retenant encore une petite quantité d'un principe amer qui est sans doute un produit d'altération, ou peut-être l'un des glucosides générateurs. Ce glucose finit néanmoins par cristalliser avec ses caractères ordinaires.

### III. — *Chrysophanine.*

Pour la retirer de la cathartine, on enlève l'acide chrysophanique par l'éther et on détruit le sucre par fermentation ; mais on l'obtient difficilement pure par ce moyen. Il est préférable, après avoir séparé l'acide, de précipiter la chrysophanine par le sous-acétate de plomb, et de la régénérer en décomposant sa combinaison plombique par l'hydrogène sulfuré.

La chrysophanine, ainsi obtenue, ne représente qu'une partie de celle qui existe dans le séné. Si on veut l'obtenir en quantité notable, il vaut mieux avoir recours au procédé qui m'a servi à l'obtenir pour la première fois. Voici ce procédé :

On prépare une infusion très-concentrée de séné, avec au moins un kilog. de feuilles; on sépare exactement la matière mucilagineuse avec l'alcool et on précipite la solution limpide par l'acétate neutre de plomb; on enlève l'excès de plomb par l'hydrogène sulfuré, on évapore en consistance sirupeuse. On traite ce produit par l'alcool à 90°; le résidu insoluble dans ce véhicule renferme la chrysophanine.

On dissout ce résidu dans une petite quantité d'eau et l'on précipite par de l'alcool concentré; on répète deux ou trois fois ce traitement et la purification est complète quand l'alcool reste incolore. Il faut opérer la dessiccation sous une cloche contenant de l'acide sulfurique, et non à feu nu, ou même au bain-marie.

La chrysophanine jouit d'une propriété curieuse, qui la distingue nettement de tous les autres principes immédiats que l'on a isolés jusqu'à ce jour du séné; quoique sensiblement blanche, elle se dissout dans l'eau en prenant immédiatement une couleur d'un rouge foncé

Digitized by Google

qui rappelle celle des préparations du séné. Je ferai connaître ses propriétés dans un autre travail.

Il résulte des faits qui viennent d'être exposés que la cathartine de Lassaigne et Feneulle est un mélange, et que le mot de *cathartine*, en tant que principe défini, doit disparaître de la science.

---

# ANALYSE

DES

# MÉMOIRES DE CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE

PUBLIÉS EN FRANCE ET A L'ÉTRANGER.

## CHIMIE GÉNÉRALE.

### Chaleur de combustion du magnésium, du zinc, de l'indium et du cadmium, par M. A. DITTE (1).

La chaleur de combustion du magnésium a été déterminée en dissolvant, dans le calorimètre de MM. Favre et Silbermann, du magnésium et de la magnésie dans l'acide sulfurique étendu. La différence entre les deux nombres donne la chaleur qui serait dégagée par le magnésium pour passer à l'état de magnésie. Une autre détermination a été faite en attaquant la magnésie et le magnésium par la solution d'acide iodique. Dans ce dernier cas, il se forme de l'iodate de magnésie et de l'iode.

Des expériences semblables effectuées avec l'oxyde de zinc ont donné des résultats différents, suivant que l'oxyde avait été calciné auparavant à une température plus ou moins élevée. Le cadmium n'a pu

(1) *Comptes rendus*, t. LXXII, p. 762 et 858.

Digitized by Google

être attaqué que par l'acide iodique. Voici les nombres qui résument les principaux résultats de ce travail :

| Conversion en oxyde de : | Chaleur dégagée. Calories. |
|---|---|
| 1 gr. Mg (dissolution dans l'acide sulfurique) | + 6073.9 |
| 1 gr. Mg (dissolution dans l'acide iodique) | + 6130.5 |
| 1 gr. Zn (dissol. dans l'acide sulfureux, oxyde calciné au rouge sombre) | + 1357.6 |
| 1 gr. In (dissolution dans l'acide sulfurique) | + 1044.6 |
| 1 gr. Cd (dissolution dans l'acide iodique) | + 271.1 |
| Dissolution dans l'acide sulfurique étendu de : | |
| 1 gr. ZnO (hydrate calciné à 350) | + 244.2 |
| 1 gr. ZnO (hydrate porté au rouge sombre) | + 272.0 |
| 1 gr. ZnO (calciné au blanc pendant 1 heure) | + 299.7 |

**Sur les densités des éléments comparées à celles de leurs oxydes, par M. H. LUDWIG (1).**

Pour la plupart des métaux, la densité est plus forte que celle de leurs oxydes; cependant ce fait n'est pas général, et l'inverse se présente, notamment pour les métaux alcalins et terreux. D'après ce caractère, on peut partager les métaux en *métaux pesants* et *métaux légers*. Tous les métalloïdes, sauf le silicium, ont une densité plus forte que leurs oxydes, et cette distinction a pour la première fois été établie par Fuchs, en 1835. L'auteur a réuni dans un tableau les densités comparatives des éléments et de leurs oxydes. Ne pouvant reproduire ce tableau très-détaillé, nous en indiquerons seulement le sens.

*Eléments légers* (moins denses que leurs oxydes) : Hydrogénium de Graham (D = 0,733 ; Eau = 1.0). — Si. — K, Na, Rb, Cs, Li; — Ca, Sr, Ba, Mg, Gl; — Al, Zr; — Y, Er, Ce, La, Di, Th.

*Eléments pesants* (plus denses que leurs oxydes) : Cl (?), Br (?), I. — Se, S. — Az, Ph, Bo. — C. — As. — Te. — Sb, Va, Cr, Zn, etc., etc.

Le chlore et le brome ont été rangés dans la seconde classe, par suite de leur analogie avec l'iode. Pour le fluor, l'incertitude est complète. L'auteur range aussi dans la seconde classe l'oxygène, par suite de son analogie avec le soufre, et l'azote à cause de son analogie avec le phosphore. Ce qui autorise encore à ranger l'oxygène dans la classe des éléments pesants c'est l'accroissement de densité qui se présente pour les différents degrés d'oxydation d'un même métal (Mn, Fe, Cu, Pb). Le même accroissement de densité s'observe dans les degrés successifs d'oxydation de l'azote et du soufre.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 536 (1871), n° 10.

Digitized by Google

**Sur la chaleur de neutralisation des bases organiques et inorganiques solubles dans l'eau, par M. J. THOMSEN (1).**

Les recherches antérieures de l'auteur avaient pour but principal de faire ressortir la diversité de caractère des acides. Dans le présent travail c'est la diversité des bases qui est mise en évidence. De même que, dans le premier cas, tous les acides avaient été combinés à une même base, la soude, dans cette seconde partie toutes les bases expérimentées ont été combinées au même acide, l'acide sulfurique. Les hydrates alcalins sur lesquels ont porté les expériences de l'auteur sont ceux de *lithium*, de *sodium*, de *potassium* et de *thallium*. Ceux de lithium et de thallium, dont on n'a jamais déterminé la chaleur de neutralisation, présentent un intérêt particulier comme occupant les deux extrémités de la série. La formule de neutralisation est exprimée par la formule $2ROHAq,SO^4H^2Aq$ (représentant un atome de métal) :

| R | $2ROHAq,SO^4H^2Aq$ |
|---|---|
| Li | 31290 calories. |
| Na | 31041 |
| K | 31050 |
| Tl | 31140 |

Les solutions renfermaient 400 molécules d'eau pour 1 molécule $H^2SO^4$, et 400 molécules pour une double molécule de base.

Il suit de ce tableau que *les hydrates alcalins en dissolution dans l'eau dégagent la même quantité de chaleur par leur neutralisation par l'acide sulfurique.*

*Hydrates alcalino-terreux.* Pour la baryte, la strontiane et la chaux, la détermination a été faite directement; pour l'hydrate de magnésium elle a été faite indirectement en précipitant une solution de sulfate de magnésie par la potasse ou la baryte (le résultat numérique a été le

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 308 et 586 (1871), nos 6 et 11. Les mémoires détaillés de M. J. Thomsen sont consignés dans les *Annalen der Physik und Chemie de Poggendorff*, t. CXXXVIII, p. 65, 201 et 498; t. CXXXIX, p. 193; t. CXL, p. 88 et 497; t. XLIII, p. 354 et 497 (1871, nos 7 et 8).

Digitized by Google

même dans les deux cas). Pour la baryte, il a fallu déduire du nombre obtenu 36890cal. la chaleur latente mise en liberté par la précipitation du sulfate de baryte, qui est 5600cal.. Voici les résultats obtenus :

| R | $RO^2H^2Aq,SO^4H^2Aq$ |
|---|---|
| Ba | 31290 calories. |
| Sr | 31400 |
| Ca | 31040 |
| Mg | 31130 |

Les nombres obtenus sont sensiblement égaux entre eux et, de plus, égaux à ceux fournis par les hydrates alcalins. Pour la magnésie seulement il doit y avoir à faire une correction relative à sa chaleur latente, puisqu'elle est insoluble; cette chaleur reste à déterminer expérimentalement.

Donc : *les quantités de chaleur dégagées par la neutralisation de l'acide sulfurique par les hydrates alcalins et alcalino-terreux, y compris la magnésie, sont sensiblement les mêmes et égales, en moyenne, à* 31134 *calories.*

Les autres bases minérales produisent une chaleur moins considérable. Les oxydes de plomb et d'argent présentent un intérêt particulier à cause de l'analogie, dans certains cas, du plomb avec les métaux alcalino-terreux et de l'argent avec les alcalis. A ce point de vue ces métaux sont tout différents, car l'oxyde de plomb dégage 18750cal, et l'oxyde d'argent 14040. Mais il est à remarquer que les huit bases précédentes ne forment pas la même série avec tous les acides. Ainsi, vis-à-vis de l'acide chlorhydrique, le thallium se sépare des alcalis pour se rapprocher de l'argent.

L'ammoniaque en solution aqueuse présente une grande analogie avec la potasse, analogie qui a conduit à la théorie de l'ammonium. Mais, si cette solution renfermait de l'hydrate d'ammonium, elle devrait se comporter comme celle des hydrates alcalins, ce qui n'a pas lieu.

L'acide sulfurique dégage avec l'ammoniaque 28150cal, ce qui s'éloigne notablement des chiffres si rapprochés donnés par les alcalis.

La chaleur moléculaire (produit de la chaleur spécifique par le poids moléculaire) des solutions aqueuses à plus de 30 molécules d'eau, est

Digitized by Google

notablement plus grande pour la solution d'ammoniaque que celle qu correspond au poids de l'eau ; pour les solutions de potasse et de soude elle est au contraire inférieure.

Par la neutralisation de l'ammoniaque (par les acides sulfurique, chlorhydrique, azotique) il se produit une contraction de la solution, tandis que l'inverse a lieu dans la neutralisation par les alcalis fixes.

Tous ces phénomènes montrent que *la constitution de la solution d'ammoniaque est très-différente de celle des solutions des hydrates alcalins.*

Parmi les bases organiques, l'auteur en a choisi trois. L'*hydrate de tétraméthylammonium*, qui a tant d'analogie avec les alcalis, s'en rapproche également par la quantité de chaleur qu'il dégage par sa neutralisation ; cette quantité est égale à 31010 calories, c'est-à-dire à un millième près le même nombre que pour la potasse. L'*éthylamine*, par contre, se range à côté de l'ammoniaque, car elle dégage par neutralisation 28350 calories, tandis que l'ammoniaque en dégage 28150.

L'*oxyde de triéthylstibine* $Et^3SbO$ présentait un intérêt particulier, comme base diacide. On sait qu'il forme deux séries de sels ; le sulfate normal est $Et^3SbO.SO^3$. On pouvait s'attendre à avoir des résultats analogues à ceux fournis par les terres alcalines ; mais il n'en est rien.

*Il se dégage, lorsqu'on neutralise cette base par l'acide sulfurique, une quantité de chaleur qui est à peine les* 10 % *de celle dégagée par les autres bases* ; elle est encore plus faible lorsqu'on la neutralise par l'acide iodhydrique, quoique cette neutralisation soit accompagnée d'une cristallisation d'iodure de triéthylstibine. L'oxyde de triéthylstibine est donc un composé d'une nature toute différente des bases organiques.

Dans les tableaux suivants, l'auteur réunit ses résultats sur la chaleur dégagée par la combinaison des bases et des acides pour former des sels normaux. La chaleur de neutralisation est rapportée à une molécule d'acide sulfurique, ou au poids équivalent d'un autre acide, de manière à pouvoir mieux comparer tous les résultats. L'unité de chaleur se rapporte à l'unité de poids de l'eau chauffée de 1° à 18°.

Toutes les observations ont été faites sur des solutions aqueuses étendues, et la concentration normale correspond à une dissolution de une molécule d'acide sulfurique, ou de son équivalent en autres acides ou en bases, dans 400 molécules d'eau. Dans certains cas seulement, pour la strontiane et la chaux, dont la solubilité est très-faible, on a employé des solutions plus étendues. Dans ces tableaux, l'auteur



Digitized by Google

apporte quelques rectifications de chiffres peu importantes aux résultats publiés antérieurement.

Ier TABLEAU.

| R | Acide sulfurique ($RH^2SO^4Aq$ | Acide chlorhydrique ($R.2HClAq$) | Acide azotique ($R^2HAzO^3Aq$) | Acide acétique $R.2C^2H^4O^2Aq$ |
|---|---|---|---|---|
| 2LiHO.Aq.. | 31290 c. | 27700 c. | — | — |
| 2NaHO.Aq.. | 31380 | 27490 | 27360 c. | 26370 |
| 2KHO.Aq .. | 31290 | 27500 | 27540 | 26430 |
| 2TlHO.Aq.. | 31130 | 44340 (1) | — | — |
| 2AzEt$^3$Aq .. | 31010 | — | — | — |
| $BaH^2O^2$.Aq. | 36900 (1) | 27780 | 28260 | 26900 |
| $SrH^2O^2$Aq. . | 30710 | 27630 | — | — |
| $CaH^2O^2$Aq.. | 31140 | 27900 | — | — |
| $MgH^2O^2$.... | 31220 | 27690 | 27520 | — |
| 2AzH$^3$.Aq .. | 28150 | 24540 | 24640 | — |
| 2AzEt$^3$Aq... | 28340 | 25040 | — | — |
| $MnH^2O^2$.... | 26480 | 22950 | — | — |
| $NiH^2.O^2$.... | 26110 | 22580 | — | — |
| $CoH^2O^2$.... | 24670 | 21140 | — | — |
| $FeH^2O^2$.... | 24920 | 21390 | — | — |
| $CdH^2O^2$.... | 23820 | 20290 | 20320 | — |
| $ZnH^2O^2$. ... | 23410 | 19880 | — | 18030 |
| $CuH^2O^2$. ... | 18440 | 14910 | 14890 | 12820 |
| $PbH^2O^2$.... | 21060 (1) | 14360 (1) | 15340 | 13120 |
| CuO..... | 18800 | 15270 | 15250 | 13180 |
| HgO..... | — | 19420 | — | — |
| PbO..... | 23500 (1) | 16790 (1) | 17770 | 15460 |
| $Ag^2O$ ..... | 14490 | 42380 | 10880 | — |
| $1/3Al^2H^6O^6$. | 20990 | 18640 | — | — |
| $1/3GlH^6O^6$.. | 16100 | 13640 | — | — |
| $1/3Cr^2H^6O^6$. | 16440 | 13730 | — | — |
| $2/3AuH^3O^3$. | — | 13680 | — | — |
| $1/3Fe^2H^6O^6$. | 11250 | 11150 | 11200 | 7990 |

IIe TABLEAU.

| R | Acide hyposulfurique $H^2S^2O^6$ | Acide éthylsulfurique $2HC^2H^5SO^4$ | Acide chlorique $2HClO^3$ | Acide hypophosphoreux $2(H.PH^2O^2)$ | Acide sulfhydrique $2(H.HS)$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 2NaHO.Aq | 27070 c. | 26930 c. | 27520 c. | 30320 c. | 15480 c. |
| 2AzH$^3$Aq.. | — | — | — | — | 12390 |
| $BaH^2O^2$Aq. | 27760 | 27560 | 28050 | 30920 | 15770 |
| $MgH^2O^2$... | 27540 | — | — | — | — |
| $CoH^2O^2$... | — | 21120 | — | — | — |
| $CdH^2O^2$... | 20360 | — | — | — | — |
| $CuH^2O^2$... | — | 14840 | 15550 | — | — |
| $1/3Fe^2H^6O^6$ | — | — | 10700 | — | — |

(1) Le sel formé étant insoluble ou peu soluble, la chaleur de neutralisation est augmentée de celle dégagée par la précipitation.

Digitized by Google

III° TABLEAU.

| | Q | 2NaHO.Aq.QAq |
|---|---|---|
| Acide fluorhydrique..... | 2(H.Fl) | 32540 c. |
| — sulfurique..... | $H^2SO^4$ | 31380 |
| — sélénique..... | $H^2SeO^4$ | 30390 |
| — hypophosphoreux.. | $2(H.PO^2H^2)$ | 30320 |
| — sulfureux..... | $H^2.SO^3$ | 28970 |
| — métaphosphorique. | $2(H.PO^3)$ | 28750 |
| — phosphoreux..... | $H^2.PO^3H$ | 28370 |
| — oxalique..... | $H^2.C^2O^4$ | 28280 |
| — chlorhydrique..... | 2(H.Cl) | 27480 |
| — bromhydrique..... | 2(H.Br) | 27500 |
| — iodhydrique..... | 2(H.I) | 27350 |
| — chlorique..... | $2(H.ClO^3)$ | 27520 |
| — azotique..... | $2(H.AzO^3)$ | 27360 |
| — hyposulfurique.... | $H^2.S^2O^6$ | 27070 |
| — sélénieux..... | $H^2.SeO^3$ | 27020 |
| — chloroplatinique... | $H^2.PtCl^6$ | 27220 |
| — fluosilicique ..... | $H^2.SiFl^6$ | 26620 |
| — sulfovinique ..... | $2(H.C^2H^5SO^4)$ | 26930 |
| — formique ..... | $2(H.CHO^2)$ | 26400 |
| — acétique..... | $2(H.C^2H^3O^2)$ | 26310 |
| — paraphosphorique. | $1/2(H^4.P^2O^7)$ | 26370 |
| — orthophosphorique. | $H^2.PO^4H$ | 27080 |
| — orthoarsénique.... | $H^2.AsO^4H$ | 27580 |
| — citrique..... | $2/3(H^3.C^6H^5O^7)$ | 25470 |
| — tartrique..... | $H^2.C^4H^4O^6$ | 25310 |
| — succinique..... | $H^2.C^4H^4O^4$ | 24160 |
| — chromique..... | $H^2.CrO^4$ | 24720 |
| — carbonique..... | $H^2.CO^3$ | 20180 |
| — borique..... | $H^2.Bo^2O^4$ | 20040 |
| — hypochloreux..... | 2(H.ClO) | 19370 |
| — sulfhydrique..... | 2(H.HS) | 15480 |
| — cyanhydrique..... | (2H.Cy) | 5530 |
| — stannique ..... | $1/2(H^4.SnO^4)$ | 4780 |
| — silicique..... | $1/2(H^4.SiO^4)$ | 2710 |

Toutes ces valeurs ne se rapportent qu'à des solutions très-étendues.

Ces résultats conduisent à un grand nombre de rapprochements théoriques sur lesquels l'auteur se propose de revenir.

**Sur les inexactitudes des déterminations thermochimiques faites par MM. Favre et Silbermann à l'aide du calorimètre à mercure, par M. J. THOMSEN (1).**

L'auteur a déjà signalé ces inexactitudes dans un travail anté-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 591 (1871), n° 11.

Digitized by Google

rieur (1). La suite de ces recherches n'a fait que le confirmer dans ses premières assertions. Les déterminations de MM. Favre et Silbermann faites directement par le calorimètre à mercure accusent toujours un résultat trop fort de 10 à 12 pour cent ; ces inexactitudes ne sont donc pas fortuites, mais inhérentes à l'appareil employé, qui ne peut en conséquence donner des valeurs absolues, mais seulement des résultats comparatifs. L'auteur résume dans un tableau les différences entre les résultats de MM. Favre et Silbermann et les siens. Les premiers sont toujours trop élevés pour la chaleur de neutralisation des bases solubles et trop faibles pour les bases insolubles dans l'eau ; dans le premier cas l'erreur en plus va jusqu'à 12 %; dans le second cas elle atteint — 20 %; ce qui résulte de ce que la chaleur de neutralisation a été déterminée indirectement.

D'après MM. Favre et Silbermann, la décomposition du sulfate de magnésie par la potasse produit 3286 calories, et celle du chlorure en produit 4872, tandis que d'après l'auteur la chaleur dégagée est presque nulle et la température de la solution ne s'élève que de 0°,006 ; d'après le résultat de MM. Favre et Silbermann, cette élévation serait de 0°,228.

L'auteur est arrivé, en suivant des méthodes différentes, à des résultats constants, toujours différents de ceux de MM. Favre et Silbermann. Les différences de chaleur de neutralisation des acides sulfurique et chlorhydrique par la soude, la potasse et l'ammoniaque, par exemple, ont été déterminées par trois méthodes différentes : 1° *neutralisation directe*; 2° *décomposition des sulfates par le chlorure de baryum*; 3° *par la méthode des décompositions partielles.*

| MÉTHODE. | SOUDE. | POTASSE. | AMMONIAQUE. |
|---|---|---|---|
| 1re | 3890 | 3784 | 3608 |
| 2e | 3872 | 3832 | 3704 |
| 3e | 3852 | 3804 | 3608 |
| Moyenne. | 3871 | 3807 | 3673 |
| Favre et Silbermann. | 1364 | 854 | 2308 |

(1) Voir *Bulletin de la Société chimique*, t. XIII, p. 412.

Digitized by Google

Les bases de la série magnésienne présentent également des différences considérables. Ces différences suffisent pour démontrer les erreurs auxquelles peut conduire l'emploi du calorimètre à mercure.

| MÉTHODE. | Magnésie | Oxyde de Mn | Oxyde de Co | Oxyde de Zn | Oxyde de Cu |
|---|---|---|---|---|---|
| 2e | 3512 | 3512 | 3424 | 3608 | 3496 |
| 3e | 3522 | 3584 | 3588 | 3588 | 3544 |
| Moyenne. | 3517 | 3548 | 3506 | 3598 | 3520 |
| Favre et Silbermann. | 2440 | 1680 | 2812 | 4296 | 2608 |

Dans une note suivante l'auteur relève la critique qu'a portée M. Deville contre ses assertions relatives au calorimètre à mercure. Il maintient, comme on vient de le voir, ses assertions, et les appuie de nouveaux arguments. Il relève enfin le résultat que MM. Troost et Hautefeuille ont obtenu pour la chaleur de décomposition du chlorure de silicium par l'eau; ils ont obtenu le nombre de 81650 calories, tandis que l'auteur est arrivé au nombre 69240. Ici encore il y a une erreur en plus de 12 %.

**Influence de la température sur le pouvoir rotatoire moléculaire de quelques substances, par M. C. TUCHSCHMID (1).**

L'importance des essais optiques des sucres a engagé l'auteur à faire de nouvelles recherches sur l'influence de la température sur le pouvoir optique du sucre interverti. Il a fait usage de tubes en laiton, analogues à ceux généralement employés, mais disposés de manière à pouvoir être maintenus à une température constante par un manchon en tôle dans lequel circule un courant d'eau. Comme source de lumière, il employait la flamme de sodium, et toutes les indications se rapportent à la raie D de ce métal.

L'auteur a commencé par constater que le pouvoir rotatoire du sucre dextrogyre varie avec la température. Pour le sucre interverti, on a admis jusqu'à présent, d'après Clerget, que 16gr,35 de sucre, dissous dans 100 cent. cubes d'eau, produisent sur une longueur de 200 millim. après interversion, une rotation de 44° à gauche, pour la température

(1) *Journal für praktische Chemie*, nouv. série, t. II, p. 235 (1870).

Digitized by Google

de 0°, et que cette rotation diminue de 0°,5 par chaque degré de température en plus. D'après l'auteur, cette rotation à 0° est égale à 44°,16035 (1), et pour chaque élévation de température de 1° ce pouvoir diminue de 0°,50578. Si S représente la somme des lectures sur le saccharimètre avant et après l'inversion, T la température du sucre interverti, et R la teneur centésimale en sucre de canne, on a avec l'appareil Soleil

$$R = \frac{100.\ S}{144,16035 - 0,50578\ T}$$

et avec l'appareil Wild

$$R = \frac{21,7189\ S}{31,310 - 0,10985\ T}$$

Une solution alcoolique de *camphre* donne la même déviation à 10° et à 40°. Le pouvoir rotatoire du camphre est donc indépendant de la température. Le pouvoir rotatoire de l'*acide tartrique* dextrogyre dépend à la fois de la concentration et de la température. Son pouvoir rotatoire augmente avec la température, et cet accroissement est assez rapide jusqu'à 27°,8, mais il devient plus faible à partir de cette température.

## CHIMIE MINÉRALE.

### Sur une combinaison d'acide sulfurique et d'acide azotique, par M. R. WABER (2).

En faisant passer lentement des vapeurs d'anhydride sulfurique dans de l'acide azotique au maximum de concentration, exempt de vapeurs nitreuses, et entouré d'eau glacée, de manière à modérer l'élévation de température qui se produit, on voit les parois du ballon se recouvrir de cristaux qui se redissolvent de nouveau lorsqu'on les mouille avec le liquide. Le contenu du ballon devient peu à peu épais et laisse déposer des cristaux, et quelquefois le tout se prend en masse lorsque la température s'est de nouveau abaissée. On dessèche ces cristaux en les plaçant sur une brique, au-dessus d'un vase rempli d'acide sulfurique. Ces cristaux sont incolores et brillants, extrêmement déliquescents. Ils se dissolvent dans l'eau avec élévation de température. Cette solution ne donne qu'une faible coloration jaune avec

(1) Nous donnons ces décimales pour ce qu'elles peuvent valoir. (*Réd.*)

(2) *Poggendorff's Annalen*, t. CXLII, p. 602 (1871), n° 4.

Digitized by Google

l'iodure de potassium, lorsque le produit ne s'est pas beaucoup échauffé pendant sa préparation. Les cristaux sont donc exempts d'acide azoteux. Chauffés, ils émettent des vapeurs brunes et donnent un sublimé qui a toutes les allures de la combinaison d'anhydride sulfurique et d'acide azoteux. Soumis à l'analyse, ils ont conduit à la formule $SO^3Az^2O^5 + 3SO^3H^2O$.

Cette combinaison se forme aussi par l'action de l'anhydride sulfurique sur les azotates secs, mais on ne peut pas l'isoler. Son existence démontre la possibilité d'obtenir des combinaisons entre les acides les plus énergiques, et l'auteur cherche à préparer d'autres combinaisons du même ordre. On peut l'envisager comme une combinaison de sulfate d'acide azotique et d'hydrate sulfurique, et sa constitution se compare à celle des cristaux des chambres de plomb, qu'on peut envisager comme renfermant $SO^3,Az^2O^3 + SO^3H^2O$.

### Décomposition du trichlorure de phosphore par l'eau, par M. C. KRAUT (1).

Lorsqu'on laisse tomber goutte à goutte du trichlorure de phosphore dans de l'eau maintenue à 0° en empêchant qu'il ne se réunisse en une couche au fond de l'eau, on obtient une solution à peu près limpide, qui ne laisse déposer en général qu'après plusieurs jours une pellicule de phosphore.

Si au contraire on verse le trichlorure de phosphore dans de l'eau bouillante, il se manifeste une réaction très-vive, accompagnée de lumière et avec production d'un dépôt abondant de phosphore amorphe.

Lorsqu'on distille le trichlorure de phosphore avec un peu d'eau ou avec de l'acide phosphoreux, il se forme de l'acide phosphorique et il se sépare du phosphore, en gouttes rougeâtres. Cette décomposition peut se représenter par l'équation :

$$PCl^3 + 4PH^3O^3 = PH^3O^4 + 2P + 3HCl.$$

Le tribromure de phosphore se comporte comme le trichlorure à l'égard de l'acide phosphoreux; seulement la décomposition paraît ne se produire qu'à une température plus élevée.

### Action de l'acide chlorhydrique sur l'acide arsénique, par M. J. MAYRHOFER (2).

D'après H. Rose, la distillation d'une solution aqueuse concentrée d'acide arsénique avec de l'acide chlorhydrique concentré ne laisse

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLVIII, p. 332. Juin 1871.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLVIII, p. 326. Juin 1871.

Digitized by Google

passer que vers la fin un peu d'arsenic, en même temps qu'il y a un peu de chlore mis en liberté. On devrait supposer d'après cela que l'acide chlorhydrique arsénifère doit facilement être privé d'arsenic en y ajoutant un peu de peroxyde de manganèse et distillant. Les expériences de l'auteur montrent qu'il n'en est pourtant point ainsi.

Lorsqu'on distille de l'acide chlorhydrique renfermant un peu d'acide arsénieux, les premières portions qui passent renferment presque tout l'arsenic, néanmoins les dernières n'en sont pas exemptes si la proportion d'acide arsénieux était un peu forte.

Si l'on fait d'abord digérer l'acide chlorhydrique, de 1,09 à 1,1 de densité, avec un peu de manganèse; il ne passe que très-peu d'arsenic, mais on en trouve dans toutes les portions de l'acide distillé. L'auteur montre que l'acide arsénique est décomposé par l'acide chlorhydrique, avec dégagement de chlore, et cette décomposition est en rapport avec la concentration de l'acide chlorhydrique. L'acide arsénique sec est déjà décomposé à froid par l'acide chlorhydrique fumant. La décomposition de l'anhydride arsénique est complète lorsqu'on le soumet à froid à l'action d'un courant de gaz acide chlorhydrique sec : il se dégage du chlore et l'on obtient deux couches liquides; la couche inférieure est du chlorure d'arsenic; la couche supérieure, une solution aqueuse de ce chlorure. A —20°, la réaction est la même et le trichlorure d'arsenic ne s'unit pas à une plus grande quantité de chlore.

On débarrasse parfaitement l'acide chlorhydrique de l'arsenic qu'il put renfermer, en le traitant par un courant prolongé d'acide sulfhydrique et filtrant.

**Sur la solubilité de la cendre d'os dans l'eau chargée d'acide carbonique**, par **M. R. WARRINGTON** (1).

La cendre d'os du commerce abandonne à l'eau chargée d'acide carbonique beaucoup plus d'acide phosphorique et de chaux que la cendre d'os pure. La première a perdu plus de 11 % de la quantité de ces matières qu'elle renfermait. La seconde, seulement 4,5 %.

**Sur l'origine des nitrates dans les eaux potables**, par **M. Ch. EKIN** (2).

L'auteur, frappé de ce fait que certaines sources près de Bath contiennent de l'acide nitrique sans qu'elles aient pu l'emprunter aux couches superficielles, a analysé les terrains d'où ces eaux proviennent

(1) *Journal of the Chemical Society*, t. IX, p. 80.

(2) *Journal of the Chemical Society*, nouv. sér., t. IX, p. 64 (1871).

Digitized by Google

(oolithe, lias). Ces terrains, et surtout les fossiles qu'ils renferment, contiennent de l'azote. Des fossiles de l'oolithe inférieure en contiennent jusqu'à 0,00076 %. C'est de ce terrain très-riche en fossiles que sortent des eaux renfermant 1 1/2 à 2 grains d'acide nitrique par gallon.

### Sur l'absorption des gaz par le charbon, par M. J. HUNTER (1).

Le charbon de noix de coco absorbe facilement les gaz; on a mesuré les volumes V de différents gaz qu'un volume d'un tel charbon absorbe sous la pression P. Voici quelques nombres obtenus :

| | P. | V. |
|---|---|---|
| Ammoniaque | 760 | 170,7 |
| | 1486,5 | 183,5 |
| | 2608,5 | 209,8 |
| Anhydride carbonique | 760 | 69,7 |
| | 1503,3 | 84,5 |
| | 2190,3 | 86,1 |
| Cyanogène | 760 | 106,7 |
| | 1510,6 | 108,5 |
| | 2403,1 | 109,9 |

La même variation de pression produit à peu près le même accroissement dans la quantité de gaz absorbé.

### Sur quelques periodures inorganiques, par M. JOERGENSEN (2).

L'auteur a déjà décrit quelques-uns de ces periodures (3).

*Triiodure de potassium.* — Le sulfure de carbone n'enlève que des traces d'iode à une solution d'iodure ioduré de potassium, renferment $I^2$ pour KI; l'auteur en conclut que cette solution renferme la combinaison $KI^3$; au contraire, une solution alcoolique d'iodure de potassium enlève l'iode à sa solution dans le sulfure de carbone. Le mercure décolore la solution aqueuse d'iodure ioduré de potassium et donne un dépôt d'iodure mercureux dont une partie se redissout à l'état d'iodomercurate. Avec la solution alcoolique de $KI^3$, il ne se sépare pas du tout d'iodure mercureux, s'il n'y a pas d'excès d'iode.

L'iodure cuivreux, insoluble dans l'eau et dans l'alcool, se dissout par une digestion prolongée avec une solution alcoolique d'iode à une température ne dépassant pas 30°. L'eau ne précipite pas d'iodure

(1) *Journal of the Chemical Society*, t. IX, p. 76.

(2) *Journal für praktische Chemie*, t. II, p. 347. Décembre 1870. — *Zeitschrift für Chemie*, t. VIII, p. 403 (1871), n° 13.

(3) Voyez *Bulletin de la Société chimique*, t. XIII, p. 181.

Digitized by Google

cuivreux de cette solution, ce que fait au contraire une solution alcoolique d'iodure de potassium. La solution brune donne de l'iodure mercureux lorsqu'on l'agite avec du mercure; la liqueur filtrée est *verte* et renferme du cupricum et non du cuprosum; elle donne de l'iodure cuivreux par addition de KI. La solution verte laisse déposer par l'évaporation des prismes rouges qui ne sont autres que l'iodomercurate cuivreux décrit par MM. Willm et Caventou (1) et par M. Meusel.

La solution verte, traitée par l'ammoniaque, devient bleue et laisse déposer des cristaux verts qui, séchés à l'abri de la lumière, ont pour composition $4AzH^3CuI^2,HgI^2$.

*Tétraïodure de cuprotétrammonium* $4AzH^3,CuI^2,I^2$. Précipité cristallin d'un brun noir, formé de tables rhomboïdales de 74 et 106°, agissant sur la lumière polarisée comme la tourmaline, qu'on obtient en ajoutant un léger excès d'ammoniaque alcoolique à la solution brune chauffée à 30° de l'iodure cuivreux dans la teinture alcoolique d'iode. Ces cristaux bruns, arrosés d'alcool et agités avec du mercure, se transforment en une combinaison bleue cristallisant dans l'alcool ammoniacal en prismes bleus et brillants, après lesquels se déposent quelquefois les prismes verts mentionnés plus haut. Les cristaux bleus renferment

$$4AzH^3.CuI^2.HgI^2.$$

L'eau les décompose. On l'obtient aussi en chauffant le sulfate de cuprotétrammonium avec $2KI,HgI^2$ et avec un excès d'iodure de potassium.

*Hexaïodure de cuprotétrammonium.* — Si l'on mélange des solutions chauffées à 50° de nitrate de cuprotétrammonium et d'iodure ioduré de potassium, on obtient, par le refroidissement de la liqueur filtrée, une masse cristalline brune. Ces cristaux, lavés à l'eau, peuvent être conservés sous l'eau; ils renferment $4AzH^3CuI^2.I^4$.

*Hexaïodure de mercure.* — Si à une solution de triiodure de potassium, chauffée à 50°, on ajoute une solution aqueuse de bichlorure de mercure en excès, puis de l'eau, on obtient après quelque temps un précipité cristallin brun qui est de l'hexaïodure de mercure $HgI^6$, mélangé d'un peu d'iodure $HgI^2$, reconnaissable au microscope. Les cristaux bruns forment des tables rhombiques (avec des angles de 66 et 112°) absorbant la lumière polarisée. L'alcool et l'iodure de potassium les décomposent.

(1) *Bulletin de la Société chimique*, t. XIII, p. 229.

Digitized by Google

Cette combinaison est isomorphe avec l'iodure mercurique jaune $HgI^2$. On observe le même isomorphisme entre les periodures et l'iodure de cuprotétrammonium $4AzH^3CuI^2.H^2O$. On obtient ce dernier en tables d'un bleu foncé lorsqu'on ajoute de l'iodure de potassium solide à une solution ammoniacale d'acétate de cuivre.

L'auteur est porté à considérer le biiodure de mercure lui-même comme un periodure $Hg^2.I^2_2$. Ainsi, son action sur la lumière polarisée est la même que celle des autres periodures. Il est isomorphe avec le chlorure mercureux, et le serait sans doute avec l'iodure mercureux si l'on connaissait celui-ci cristallisé.

### Sur la densité des solutions d'acide bromhydrique et d'acide iodhydrique, par M. A. WRIGHT (1).

Les densités des solutions plus ou moins concentrées d'acide bromhydrique et d'acide iodhydrique dans l'eau à +15° sont consignées dans la table suivante, calculée d'après 12 déterminations.

| HBr 0/0. | Densité. | HI 0/0 | Densité. |
|---|---|---|---|
| 0 | 1.000 | 0 | 1.000 |
| 5 | 1.038 | 5 | 1.045 |
| 10 | 1.077 | 10 | 1.091 |
| 15 | 1.117 | 15 | 1.138 |
| 20 | 1.159 | 20 | 1.187 |
| 25 | 1.204 | 25 | 1.239 |
| 30 | 1.252 | 30 | 1.296 |
| 35 | 1.305 | 35 | 1.361 |
| 40 | 1.365 | 40 | 1.438 |
| 45 | 1.435 | 45 | 1.533 |
| 50 | 1.515 | 50 | 1.650 |
| | | 52 | 1.700 |

### Sur la réduction de l'acide sulfurique par l'amalgame de zinc, par M. L. WALZ (2).

Si l'on verse sur de l'amalgame de zinc un volume égal d'acide sulfurique pur (D = 1,84) et qu'on recueille le gaz dégagé, on observe qu'outre l'hydrogène, il renferme bientôt de l'hydrogène sulfuré, et à la fin de la réaction de l'acide sulfureux. La liqueur devient laiteuse par la présence du soufre dû vraisemblablement à la réaction des deux derniers gaz.

(1) *Chemical News*, t. XXIII, p. 242 et 253.
(2) *Chemical News*, t. XXIII, p. 245.

Digitized by Google

**Sur la réduction de l'acide sulfureux par les métaux, par M. P. SCHWEITZER (1).**

Une solution concentrée d'acide sulfureux pur a été traitée par le zinc pur. Elle a jauni (2), puis du soufre s'est déposé et elle est redevenue claire, le tout sans dégagement de gaz. Les réactions ont permis de déceler dans la liqueur, de l'acide sulfureux non attaqué, de l'acide hyposulfureux et de l'acide trithionique ; il s'est formé du soufre et une trace de sulfure de zinc ; il n'y avait ni hydrogène sulfuré ni acide sulfurique.

Lorsque la solution d'acide sulfureux est additionnée d'acide chlorhydrique, il se forme en outre un peu d'hydrogène sulfuré. Cette réduction ne paraît pas à l'auteur être due à l'action de l'hydrogène naissant sur $SO^2$, car celui mis en liberté par le sodium ou l'aluminium ne fournit pas trace d'hydrogène sulfuré. Ce dernier gaz est plutôt dû à l'action du soufre sur l'hydrogène. Le cadmium agit comme le zinc sur la solution d'acide sulfureux, mais il se forme une forte quantité de sulfure de cadmium insoluble. Au bout de quelques jours la liqueur renferme de l'acide sulfurique.

L'aluminium et le magnésium ne donnent ni hydrogène sulfuré ni soufre. Il se forme de l'acide hyposulfureux, de l'acide trithionique et de l'acide sulfurique.

L'on voit combien toutes ces réactions sont modifiées par la nature du métal et sans doute par la concentration des liqueurs.

**Recherches sur les acides sulfazotés, par M. Ad. CLAUS (3).**

Dans son dernier mémoire, l'auteur a décrit quelques combinaisons sulfazotées, résultant d'une manière indirecte de l'action de l'acide sulfureux sur l'azotite de potasse; mais il n'avait pas pu obtenir le produit immédiat de cette réaction. Il croit maintenant être arrivé à un résultat satisfaisant en ajoutant peu à peu à l'azotite de potasse en solution concentrée et neutre, une *solution alcoolique* d'acide sulfureux. On obtiendrait ainsi un sel ayant pour composition $SO^2AzO^2K$. Néanmoins les recherches sur ce corps ne sont pas terminées. La réaction est très-énergique et l'odeur d'acide sulfureux dis-

(1) *Chemical News*, t. XXIII, p. 293.

(2) Voir à ce sujet le travail de M. Schutzenberger sur l'acide hydrosulfureux. *Bulletin de la Soc. chimique*, t. XII, p. 121 (1869).

(3) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 504 (1871), n° 9.

Digitized by Google

paraît aussitôt après son addition. Finalement on obtient une bouillie cristalline épaisse, formée d'azotite de potasse et du sel cité plus haut. Ce sel est soluble dans l'eau froide. Séché, il se décompose déjà à 100°; s'il renferme beaucoup d'azotite, il y a un dégagement considérable de vapeurs rouges, peu de vapeurs sulfuriques, et un résidu de sulfate de potasse ; si au contraire on l'a débarrassé en grande partie d'azotite, il y a peu de vapeurs rouges, production de vapeurs sulfuriques, et fusion du produit.

Dissous dans l'eau chaude (à 40°) il donne, après 15 à 20 minutes, des cristaux enchevêtrés de disulfhydroxyazoate de potasse. S'il renferme un excès d'azotite, ou si l'on ajoute de l'acide chlorhydrique à la solution, on obtient, en élevant la température, un dégagement tumultueux de bioxyde d'azote ; en même temps la solution se charge d'acide sulfurique.

La solution aqueuse du sel $SO^2AzO^2K$ supporte l'ébullition avec la potasse, et la solution ne renferme pas alors d'acide sulfurique, Lorsqu'on le chauffe à 40-50° avec du peroxyde de plomb on obtient une solution violette de trisulfoxyazoate de potasse $AzO3SO^3K$, qui cristallise en aiguilles jaunes lorsqu'on refroidit la solution à 0°. Cette solution violette est très-instable.

Le mélange salin précédent, chauffé avec de la chaux sodée, ne cède qu'une partie de son azote à l'état d'ammoniaque.

Lorsqu'on ajoute une solution alcoolique à de l'éther azoteux, il n'y a pas de réaction ; mais si l'on ajoute de la potasse ou de l'ammoniaque, le liquide s'échauffe et il se sépare des grumeaux cristallins qui se divisent après 24 heures en fines aiguilles brillantes de sels sulfammoniques. L'auteur reviendra sur cette réaction.

Contrairement à ce qui a lieu pour l'azotite d'éthyle, l'azotite d'amyle réagit immédiatement sur l'acide sulfureux, sans l'intervention d'un alcali. C'est ce qu'a déjà observé M. Chapman, d'après qui il se forme du sulfate d'amyle.

### Nouveau mode de formation de l'acide trithionique, par M. F. MUCK (1).

Lorsqu'on fait agir le sulfate d'ammoniaque sur le sulfure de manganèse, il se dégage de l'hydrogène sulfuré ; cette réaction, qui se produit à froid, donne naissance à une solution renfermant un acide polythionique, du manganèse et de l'ammoniaque. Le sulfure rose de manganèse se transforme en un corps d'un gris violacé, soluble dans

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 446 (1871), n° 8.

Digitized by Google

l'acide acétique froid, en laissant un résidu noirâtre. La solution possède les caractères des acides polythioniques; elle réduit le permanganate de potasse, transforme par une ébullition prolongée le sulfate de cuivre en sulfure, etc. Les réactions suivantes montrent que l'acide qu'elle renferme est de l'acide trithionique.

*Nitrate mercureux:* précipité noir permanent; *nitrate mercurique*, précipité noir devenant blanc; *cyanure de mercure*, seulement après un certain temps, un mélange de précipités, noir et jaune; *nitrate d'argent*, précipité blanc, devenant jaune, puis noir.

La quantité d'acide trithionique, ainsi formée, est peu considérable, comme l'auteur l'a constaté en cherchant à le titrer par le permanganate de potasse.

**Sur quelques alliages, par M. A. BAUER (1).**

L'alliage de plomb et de platine PbPt, décrit antérieurement, s'obtient aisément en fondant du platine avec un léger excès de plomb, sous une couche de borax, et laissant refroidir lentement. On obtient ainsi un culot cristallin rougeâtre, qu'on débarrasse facilement de l'excès de plomb en le pulvérisant et le traitant un instant par l'acide acétique au contact de l'air. La densité de cet alliage est égale à 15,736, la densité calculée étant 14,89; il y a donc eu contraction.

Cet alliage fondu avec un second atome de plomb devient plus blanc et d'une texture cristalline plus fine.

*Plomb et mercure* $Hg^3Pb^2$. On l'obtient en fondant 2 parties de plomb et l'ajoutant à 1 partie de mercure, puis traitant l'amalgame par l'acide acétique et l'acide carbonique aussi longtemps qu'il se forme du sous-acétate de plomb. Cet alliage, qui a la même composition que celui obtenu par les voies ordinaires, est blanc, cristallin et grenu. Densité à 17° = 12,49 (densité calculée = 12,6085; il n'y a donc pas de contraction notable).

*Plomb et palladium.* Parties égales de plomb et de palladium s'unissent, à l'état de fusion, avec production de lumière. L'alliage solidifié est gris et cassant. Il fut traité par de l'acide acétique et de l'acide carbonique. Dans cette action, il finit par se dissoudre aussi du palladium. En effet, l'oxydule de palladium se dissout dans l'acide acétique bouillant; mais cette solution laisse déposer du palladium réduit par une ébullition prolongée. Cet alliage a pour composition $Pd^3Pb$; c'est une poudre cristalline grise; sa densité est égale à 11,255 (densité calcu-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 449 (1871), n° 8.

Digitized by Google

lée, = 11,65). Employé comme électrode négative, il n'absorbe pas d'hydrogène, comme le fait le palladium.

*Plomb et or; plomb et argent.* Les alliages de ces métaux perdent à peu près tout leur plomb lorsqu'on les soumet à l'action simultanée de l'acide acétique, de l'acide carbonique et de l'air.

*Zinc et cuivre.* L'auteur cite un échantillon de laiton cristallisé qui renfermait $Cu^3Zn$.

### Sur un chromate d'oxychlorure de chrome, par M. Em. ZETTNOW (1).

L'acide sulfurique concentré se mélange au chlorochromate de potassium sans élévation de température. Si l'on chauffe, il se forme, outre l'anhydride chlorochromique $CrO^2Cl^2$, des gouttelettes huileuses brunes, non miscibles à cet anhydride, plus ou moins denses que lui, suivant leur teneur en eau. De plus, il se dégage du chlore. Pour séparer ce nouveau produit, le mieux est de chauffer le mélange au bain-marie et d'y faire passer un courant d'air, de manière à entraîner l'anhydride chlorochromique. On obtient ainsi une masse brune qu'on liquéfie par l'addition d'un peu d'eau, puis on concentre la solution à la température ordinaire; il finit par rester un sirop épais. Cette solution dégage du chlore quand on la chauffe.

Ce produit brun, chauffé au bain-marie, se boursoufle et dégage un peu de chlore; à 170°, il se dessèche en laissant un résidu brun-noir, cassant, difficilement soluble dans l'acide chlorhydrique, plus facilement dans la soude, mais d'une manière incomplète. Chauffé au rouge, il laisse un résidu d'oxyde vert de chrome. Sa composition, qui n'est pas très-constante, répond à peu près à la formule

$$Cr^2Cl^4O + 4CrO^3,$$

si l'on fait abstraction de l'eau qu'il contient (20 à 23 %). Un produit obtenu en ajoutant du chlorure de chrome au chlorochromate de potassium, a conduit aux rapports :

$$Cr^{12}Cl^{30}O^3 + 22CrO^3.$$

### Action de l'eau sur le trichlorure d'antimoine, par M. A. SABANEJEW (2).

La poudre d'algaroth renferme, d'après la plupart des auteurs,

$$Sb^4Cl^2O^5 = 2SbOCl + Sb^2O^3.$$

D'après les analogies, il devrait renfermer SbOCl, formule qu'avait

(1) *Poggendorff's Annalen*, t. CXLIII, p. 328 (1871), n° 6.

(2) *Zeitschrift für Chemie*, t. VII, p. 204.

Digitized by Google

adoptée M. Peligot pour le précipité obtenu à froid. M. Schaeffer a obtenu cet SbOCl cristallisé par l'action de l'alcool sur le chlorure d'antimoine. D'après l'auteur, le trichlorure d'antimoine se dissout dans 1 à 2 molécules d'eau et cristallise, inaltéré, par l'évaporation sur de l'acide sulfurique. Si l'on emploie de 3 à 10 molécules d'eau, on obtient un précipité cristallin ; si l'on emploie plus d'eau, le précipité est amorphe, mais si l'on ne dépasse pas 45 molécules, le précipité renferme exactement SbOCl ; mais il faut laver le précipité au sulfure de carbone ou à l'éther, qui dissolvent le trichlorure, sans modifier l'oxychlorure.

Le trichlorure cristallise très-bien dans le sulfure de carbone ou dans le chloroforme; la solution éthérée laisse un liquide oléagineux épais. Lorsqu'enfin la quantité d'eau réagissante atteint 50 molécules, le précipité renferme $Sb^4Cl^2O^5$ et devient peu à peu cristallin. Une quantité plus considérable d'eau diminue encore la teneur en chlore, et au microscope le précipité apparaît alors comme un mélange de

$$Sb^4Cl^2O^5 \text{ et de } Sb^2O^3,$$

mais on ne peut jamais transformer l'oxychlorure intégralement en oxyde.

A chaud, même avec de petites quantités d'eau, c'est toujours $Sb^4Cl^2O^5$ qui tend à se produire.

L'oxychlorure SbOCl est amorphe ou cristallin. On l'obtient cristallisé en petits rhomboèdres tronqués sur les arêtes aiguës, en traitant 10 p. de trichlorure par 7 p. d'eau; les cristaux se déposent après plusieurs jours, on les lave à l'éther. On l'obtient amorphe en traitant l'oxychlorure par 3 fois son poids d'eau, filtrant, séchant sur l'acide sulfurique et lavant à l'éther.

L'oxychlorure $Sb^4Cl^2O^5$ cristallise différemment; on l'obtient ainsi en traitant le trichorure par 30 parties d'eau froide ou par 3 parties d'eau bouillante; dans ce dernier cas, les cristaux sont toujours trop petits pour se prêter à une détermination; ceux obtenus à froid forment des prismes obliques, avec des troncatures sur les arêtes aiguës; ceux obtenus à chaud paraissent appartenir à une autre forme, et ils ont une teinte grisâtre ; les premiers se transforment en ceux-ci lorsqu'on les chauffe. L'oxychlorure $Sb^4Cl^2O^5$ paraît donc être dimorphe. Chauffé, il fond sans décomposition et se dédouble ensuite en oxychlorure et oxyde d'antimoine.

D'après l'auteur, enfin, l'oxychlorure obtenu par M. R. Schneider en dissolvant $Sb^2O^3$ dans $SbCl^3$ est un mélange, car l'alcool lui enlève $SbCl^3$ et laisse l'oxychlorure $Sb^4Cl^2O^5$.

Digitized by Google

**Sur l'azotite cobaltico-potassique et quelques combinaisons analogues, par M. P. SADTLER (1).**

L'auteur a cherché à déterminer définitivement la formule très-controversée de ce sel (*sel de Fischer*). Il confirme l'assertion de O. L. Erdmann, d'après laquelle le sel préparé en solution acide est différent de celui obtenu en solution neutre. Le sel obtenu en solution acide est le sel neutre

$$(Co^2)^{VI}(AzO^2)^6 + 6KAzO^2,$$

qui peut cristalliser à l'état anhydre ou avec 1, 2, 3 ou 4 molécules d'eau, suivant la concentration des liqueurs. C'est cet état d'hydratation qui fait varier la couleur du sel du jaune clair au vert serin foncé. Le sel que l'on obtient en général est un mélange de ces différents degrés d'hydratation.

L'auteur a obtenu deux sels sodiques, d'une composition analogue ; l'un jaune-brun, l'autre plus pâle ; on les obtient à la fois dans une même solution, et on ne peut les séparer que par précipitation fractionnée. Ces sels renferment :

$$(Co^2)^{VI}(AzO^2)^6 + 4NaAzO^2 + H^2O$$

$$\text{et } (Co^2)^{VI}(AzO^2)^6 + 6NaAzO^2 + H^2O.$$

Si l'on ajoute du chlorure lutéocobaltique à la solution d'un de ces sels, on obtient un précipité cristallin jaune, insoluble dans l'eau, qui renferme

$$(Co)(AzO^2)^6 + Co^2.12AzH^3.6AzO^2 + H^2O.$$

On obtient de même la combinaison roséocobaltique

$$Co^2(AzO^2)^6 + Co^2.10AzH^3.6AzO^2 + H^2O,$$

ainsi qu'un sel xanthocobaltique, que l'auteur n'a pas analysé.

L'auteur a aussi préparé les sels ammoniacaux

$$Co^2(AzO^2)^6 + 4(AzH^4)AzO^2 + 2H^2O$$

$$\text{et } Co^2(AzO^2)^6 + 6(AzH^4)AzO^2 + 2H^2O.$$

Tous ces nitrites doubles sont parfaitement comparables aux cyanures doubles décrits par MM. Gibbs et Genth, et avec les nitrites doubles d'iridium ou de rhodium, par exemple :

$$Ir^2.6AzO^2 + 6KAzO^2.$$

En opérant avec des solutions neutres, l'auteur a obtenu deux nitrites cobalto-potassiques, l'un d'un vert foncé, formant des cristaux presque noirs ; l'autre, jaune. Ces sels renferment :

$$2[Co(AzO^2)^2] + 2KAzO^2 + H^2O$$

$$\text{et } Co(AzO^2)^2 + 2KAzO^2 + H^2O.$$

(1) *Zeitschrift für Chemie*, t. VI, p. 385 (1870), n° 13.



Digitized by Google

**Sur les azotites d'iridium, par M. W. GIBBS (1).**

L'iridium forme une série de combinaisons hexatomiques présentant une grande analogie avec les azotites de cobalt. Voici les formules empiriques des combinaisons obtenues :

1. $I^{22}(AzO^2)^{12}\ K^6 + 2H^2O$
2. $I^{22}(AzO^2)^{12}\ Na^6 + 2H^2O$
3. $I^{22}(AzO^2)^{12}\ Cl^2Na^4 + 2H^2O$
4. $I^{22}(AzO^2)^{12}\ Co^2(AzH^3)^{12}$
5. $I^{22}(AzO^2)^{12}\ Co^2(AzH^3)^{10}$
6. $I^{22}(AzO^2)^{12}\ Hg^3$
7. $I^{22}(AzO^2)^{12}\ H^6$
8. $I^{22}Cl^{12}\ K^6 + 3[I^{22}(AzO^2)^{12}\ K^6]$.

Les sels 1 et 2 sont bien cristallisés, d'un jaune verdâtre pâle, assez solubles dans l'eau. Le sel 3 est une poudre blanche, ressemblant à la magnésie calcinée, peu soluble. Les sels 4 et 5 sont cristallisés et insolubles. Le sel 6 est une poudre jaune pâle, se foncant par la chaleur, insoluble dans l'eau. L'acide de la série, le n° 7, forme des aiguilles solubles, jaune pâle. Enfin, le sel 8 déjà décrit par M. Lang constitue une poudre blanche insoluble. Toutes ces combinaisons se distinguent par une grande stabilité.

**Action de l'acide sulfureux sur le chlorure platinique, par M. C. BIRNBAUM (2).**

L'auteur a montré précédemment (3) que l'acide sulfureux, en agissant sur le chlorure platinique, le ramène d'abord à l'état de chlorure platineux, puis qu'un atome de chlore de ce dernier est remplacé par le groupe $HSO^3$ pour donner un acide $Pt\begin{Bmatrix}Cl\\HSO^3\end{Bmatrix}$. Il a étudié quelques nouveaux sels de l'acide produit par l'action de l'acide sulfureux sur le chloroplatinate d'ammoniaque.

Le *sel sodique* $PtCl.NaSO^3 + 2AzH^4Cl + H^2O$ forme une masse cristalline déliquescente.

Les *sels de calcium* et *de magnésium* obtenus en neutralisant l'acide libre par les carbonates correspondants sont très-déliquescents. Si l'on

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 280 (1871), n° 5.
(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLIX, p. 116. Juillet 1871.
(3) *Bulletin de la Société chimique*, t. XIII, p. 130.

Digitized by Google

ne considère dans ces sels que le rapport du platine à l'autre métal, on arrive aux formules

$$Pt\begin{cases}Cl\\SO^3\end{cases}>Ca \qquad Pt\begin{cases}SO^3\\Cl\end{cases}$$

et

$$Pt\begin{cases}Cl\\SO^3\end{cases}>Mg \qquad Pt\begin{cases}SO^3\\Cl\end{cases}$$

Le sel barytique est en groupes mamelonnés formés de lamelles jaune-rouge d'une composition plus complexe, car l'analyse a conduit aux rapports $Pt^3Cl^2(SO^3)^3Ba + BaCl^2 + 6AzH^4Cl + 3H^2O$.

L'auteur avait signalé dans sa première note un acide

$$Pt(HSO^3)^2 + 2AzH^4Cl + H^2O,$$

obtenu par l'action du sulfite acide d'ammoniaque sur le chloroplatinite d'ammonium. Mais il n'a pas pu reproduire ce composé dans les mêmes circonstances.

Le chloroplatinite d'ammonium se dissout dans le bisulfite, et la solution incolore fournit par l'évaporation de beaux prismes qui, redissous dans l'eau, décomposent le carbonate potassique en donnant un sel déliquescent, cristallisé en prismes incolores et brillants, qui ont pour composition $Pt\begin{cases}Cl\\KSO^3\end{cases} + \begin{matrix}AzH^4\\K\end{matrix}\}SO^3 + 3H^2O$. Ainsi, des deux atomes de chlore du chlorure platineux un seul a été remplacé par $HSO^3$.

L'acide chloroplatino-sulfureux $PtCl(HSO^3)$ se dissout dans le bisulfite d'ammonium, et l'on obtient par l'évaporation des prismes incolores ressemblant aux précédents, mais renfermant

$$Pt\begin{cases}AzH^4SO^3\\AzH^4SO^3\end{cases} + 2AzH^4Cl$$

et représentant par conséquent le sel d'ammonium de l'acide

$$Pt(HSO^3)^2 + 2AzH^4Cl + H^2O.$$

Ainsi, tandis que par l'action de l'acide sulfureux sur le chlorure platineux on ne peut remplacer qu'un seul atome de chlore par $HSO^2$, on peut remplacer les deux par l'action du bisulfite d'ammonium, et les combinaisons obtenues cristallisent soit avec du sel ammoniac, soit avec du sulfite d'ammonium.

Le sel de Litton et Schnedermann, obtenu en neutralisant par le carbonate de sodium la solution jaune verdâtre, résultant de l'action de l'acide sulfureux sur la dissolution du chloroplatinite dans le sulfite d'ammonium, est non le sulfite double $PtSO^3 + 3Na^2SO^3$, mais le sel $Pt(NaSO^3)^2 + 2Na^2SO^3$.

Ces sels traités par l'acide chlorhydrique concentré donnent des solutions rouges de chlorure platineux.

Digitized by Google

**Sur les métaux de la cérite**, par **M. C. ERK** (1).

*Séparation du cérium, du lanthane et du didyme.* Le cérium pur s'obtient facilement à l'état de sulfate céroso-cérique par la méthode de M. Bunsen; mais la séparation du didyme et du lanthane exempts de cérium est plus difficile. L'auteur a employé la méthode de M. Popp : action d'un courant de chlore sur les sels de cérium, lanthane et didyme en présence d'acétate de soude; le cérium se précipite à l'ébullition à l'état de peroxyde. Si on lave le précipité à l'eau, il diminue, et les eaux de lavage se colorent en jaune; l'addition d'acétate de soude à cette solution en sépare de nouveau le précipité. Celui-ci, qui est peut-être formé d'un acétate basique, est donc soluble dans l'eau et insoluble dans une solution d'acétate de soude ; aussi faut-il le laver avec une semblable solution. Le précipité cérique, redissous dans un acide, est exempt de lanthane et de didyme. Quant à la solution d'où s'est précipité le cérium, les oxydes de didyme et de lanthane qu'on en sépare renferment encore de l'oxyde de cérium, car, après calcination, ils se dissolvent dans les acides avec une coloration jaune. La méthode de M. Popp ne se prête donc pas à la préparation du lanthane et du didyme exempts de cérium, et le précipité cérique n'est pas un peroxyde, mais un sous-acétate qui sera décrit plus loin.

L'auteur a suivi dans l'extraction des bases de la cérite la méthode de M. Bunsen, modifiée par M. Jegel. Seulement, au lieu de calciner les oxalates en présence de magnésie, dont la séparation subséquente est difficile, il les calcine simplement, par petites portions, au contact de l'air, redissout les oxydes produits dans l'acide azotique concentré, chasse l'excès d'acide, et traite le produit par de l'eau bouillante aiguisée d'acide sulfurique, de manière à séparer la majeure partie du cérium à l'état de sulfate céroso-cérique basique. Celui-ci fut lavé à l'eau jusqu'à ce que les eaux de lavage ne fussent plus précipitées par l'acide oxalique. La solution filtrée, ne renfermant plus que peu de cérium, fut de nouveau précipitée par l'acide oxalique, les oxalates calcinés et le résidu traité par de l'acide nitrique très étendu; l'oxyde céroso-cérique ayant été séparé, on précipita de nouveau la solution filtrée par de l'acide oxalique, et on répéta le même traitement jusqu'à ce que le résidu de la calcination des oxalates fût soluble sans résidu dans l'acide nitrique faible.

(1) *Jenaische Zeitschrift*, t. VI, p. 299. — *Zeitschrift fur Chemie*, t. VII, p. 109 (1871), n° 4.

(2) *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. III, p. 385.

Digitized by Google

*Séparation du lanthane et du didyme.* La méthode par cristallisation, de Mosander, et celle de M. Zschiesche, sont longues et compliquées. L'auteur, guidé par l'analogie du lanthane avec la chaux, espérait pouvoir séparer ce corps à l'état de bicarbonate soluble; mais ce sel ne se produit pas. On arrive à un résultat approximatif en traitant les oxydes par une quantité d'acide sulfureux insuffisante pour les dissoudre; dans ces conditions, l'oxyde de lanthane se dissout avant l'oxyde de didyme; la solution fournit, par l'acide oxalique, un précipité qui, calciné, se transforme en un oxyde clair. On sait que l'oxalate de lanthane donne du carbonate blanc, puis de l'oxyde, tandis que le didyme donne un oxyde brun.

On arrive à de meilleurs résultats par des précipitations fractionnées par l'ammoniaque, méthode déjà indiquée par M. Hermann. On partage en deux parties la solution des oxydes de lanthane et de didyme; on précipite l'une des moitiés par l'ammoniaque, et on met le précipité en digestion avec l'autre moitié dans un endroit chaud pendant un jour. Après ce temps, la solution fournit un précipité d'oxyde beaucoup plus clair, ce qui indique la prédominance du lanthane. On répète la même opération sur la liqueur filtrée, et cela jusqu'à ce que la solution ne présente plus au spectroscope les bandes d'absorption du didyme, dont l'absence est une garantie de pureté du lanthane. On ne possède pas un semblable critérium pour les combinaisons didymiques, et, en l'absence de réaction caractéristique pour le lanthane, il faut avoir recours à un dosage indirect, en déterminant le poids de sulfate fourni par l'oxyde; si ce poids était au-dessous de celui que devrait fournir l'oxyde de didyme, cela serait un indice de la présence du lanthane, et il faudrait en continuer la purification.

*Séparation de l'yttria.* L'oxyde de didyme obtenu dans ce traitement renferme encore de l'yttria. Pour séparer cette base, on redissout l'oxyde dans l'acide azotique, et on traite la solution par du sulfate de soude, qui fournit avec le didyme un sulfate double insoluble, tandis que le sulfate double de soude et d'yttria est soluble; on répète ce traitement jusqu'à ce que les oxydes séparés fournissent chacun un poids de sulfate correspondant au poids atomique du didyme et de l'yttrium. L'yttria obtenue par l'auteur n'était pas exempte de didyme, ce qui se reconnaissait aisément au spectroscope, ainsi qu'au poids atomique déduit du poids de sulfate et qui était 40 (Bahr et Bunsen ont trouvé 30,85; Delafontaine 32, et Popp 34), si l'on représente l'oxyde par la formule $Y^2O$. Le poids atomique du lanthane est 90, et celui du didyme 95, si on représente leurs oxydes par LaO et DiO.

Digitized by Google

*Composition des oxydes de cérium.* — 1° *Oxyde céroso-cérique.* MM. Bunsen, Rammelsberg, Marignac admettent pour cet oxyde, obtenu par la calcination de l'oxalate, la formule $Ce^3O^4$; M. Hermann lui assigne la formule $Ce^2O^3$, et à celui obtenu par la calcination du nitrate ou de l'oxalate dans l'oxygène, $Ce^5O^8$. Les expériences de l'auteur sont d'accord avec la formule $Ce^3O^4$.

2° *Hydrate cérosocérique.* Il renferme $Ce^3O^4.3H^2O$ comme l'a déjà trouvé M. Rammelsberg (1).

*Sur l'eau d'hydratation de l'oxalate de cérium.* Suivant M. Rammelsberg, cet oxalate renferme $C^2O^4Ce + 3H^2O$; M. Gibbs est arrivé au même résultat pour le sel séché à 100°. M. Kjerulf indique

$$C^2O^4Ce + H^2O$$

sans dire à quelle température le sel a été desséché. D'après l'auteur, ce sel séché à l'air renferme $4H^2O$; séché à 100°, il renferme encore $1H^2O$, qu'on ne peut dégager qu'en décomposant partiellement l'oxalate.

*Sulfate céroso-cérique.* Ce sel a pour composition :

$$S^4O^{16}Ce^3 + 14H^2O = (SO^4)^4(Ce^2)^{VI}Ce'' + 14H^2O.$$

*Sulfate céroso-cérique basique.* Ce sel a été préparé en traitant le sulfate neutre par une grande quantité d'eau chaude, recueillant le précipité floconneux et le lavant à l'eau froide; l'auteur lui a trouvé la formule $SO^6HCe^2 + 2H^2O$. Si le lavage du précipité se fait à l'eau bouillante, on le décompose en lui enlevant de l'acide sulfurique.

*Nitrate céroso-cérique basique.* Ce sel se sépare, comme on sait, à l'état de flocons jaunâtres, lorsqu'on verse une solution concentrée de nitrate neutre dans une grande quantité d'eau chaude additionnée d'un peu d'acide azotique. C'est même un moyen de purification des composés cériques. Ce sel basique renferme, après dessiccation à 110°,

$$AzO^8HCe^4.$$

*Acétate céroso-cérique basique.* Ce composé se forme pendant la séparation du cérium par la méthode de M. Popp. C'est un précipité jaune clair, soluble dans l'eau, insoluble dans une solution d'acétate de soude, se desséchant au-dessus de l'acide sulfurique en une masse rouge-brun, translucide, donnant une poudre jaune de soufre; il est alors moins soluble dans l'eau, et on peut le priver, par lavage, de l'acétate de soude qui l'imprègne. Son analyse conduit à la formule brute $C^4H^7Ce^5O^{10}$.

(1) Pour la discussion et les indications numériques de toutes ces expériences, nous devons renvoyer au mémoire très-détaillé de l'auteur.

Digitized by Google

*Recherches électrolytiques.* Une solution concentrée de chlorure de cérium, décomposée par une batterie de trois piles Bunsen, donne du chlore au pôle positif et un dépôt d'hydrate céroso-cérique au pôle négatif.

*Electrolyse du chlorure de cérium fondu.* Le chlorure de cérium, préparé comme le chlorure de magnésium, fut fondu dans un petit creuset de porcelaine et soumis à l'électrolyse. Il se déposa au pôle négatif unepetite quantité de cérium métallique, à l'état d'une poudre noire. En même temps il se forme des lamelles rougeâtres d'oxychlorure. En traitant la masse par de l'eau, il se dégage un gaz fétide. Il se produit en outre du gaz chlorhydrique et de l'oxyde céroso-cérique résultant de l'action de l'humidité de l'atmosphère et de l'eau produite par la combustion.

Une solution acide et concentrée de *sulfate céreux* se colore momentanément en jaune au pôle + par suite de la formation du sulfate céroso-cérique. Au pôle — l'électrode de platine se recouvre d'une légère couche de cérium métallique, et il se dépose du sulfate basique floconneux, devenant peu à peu cristallin, $SO^6HCe^2$. Avec une solution neutre, les phénomènes sont à peu près les mêmes; mais l'électrolyse est d'abord plus lente jusqu'à ce que la solution se soit acidifiée.

Une solution de *nitrate céreux* reste incolore; au pôle — il se sépare une masse brunâtre et il se forme de l'ammoniaque qui précipite tout le cérium de la dissolution.

### Sur un nouveau sel double de thallium, par M. R.-J. FRISWELL (1).

Dans le but de préparer le platinocyanure de thallium, l'auteur a mélangé des solutions de carbonate de thallium et de platinocyanure de potassium, et a obtenu par le refroidissement de beaux cristaux dichroïques, rouges par transmission, d'un vert bronzé par réflexion. Ces cristaux constituent une combinaison de carbonate et de platinocyanure de thallium $Tl^2CO^3.Tl^2PtCy^4$.

Les acides en dégagent de l'acide carbonique; l'iodure de potassium le décompose en iodure de thallium, platinocyanure et carbonate de potassium. A peu près insoluble dans l'eau froide, ce sel n'est que peu soluble dans l'eau bouillante; sa solution est incolore et ne présente pas de bandes d'absorption. Vu au microscope, il apparaît en prismes hexagonaux basés. L'auteur considère ce sel comme un sel double moléculaire. M. Franckland au contraire l'envisage comme

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 529 (1871), n° 9.

Digitized by Google

une combinaison atomique, et le représente par une formule de structure dans laquelle le platine relie le cyanure et le carbonate de thallium : $Tl^3(CAz)^4$ — Pt — $CO^3Tl$.

**Recherches sur l'indium, par M. C.-J. BAYER (1).**

L'auteur a trouvé dans la précipitation de l'indium par le sulfite acide de sodium un moyen de purification rapide de ce métal. On dissout le zinc de Freyberg dans une quantité insuffisante d'acide chlorhydrique et on laisse pendant 36 heures la solution avec l'excès de zinc, ce qui en sépare tout l'indium à l'état spongieux ; on le détache du zinc et on le lave à l'eau bouillante, puis on le dissout dans une petite quantité d'acide azotique et on évapore la solution des azotates avec de l'acide sulfurique ; on sépare ainsi le sulfate de plomb. On précipite ensuite la solution filtrée par l'ammoniaque en excès, qui redissout le cuivre, le zinc et le cadmium. Quant au précipité, il renferme tout l'indium et le fer, avec des traces de cadmium et de plomb. On le dissout dans une quantité aussi petite que possible d'acide chlorhydrique, on y ajoute un excès de bisulfite de soude et l'on fait bouillir jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'acide sulfureux. Tout l'indium se précipite ainsi à l'état d'une poudre cristalline blanche, parfaitement exempte d'autres métaux ; s'il restait un peu de fer, on opérerait une seconde précipitation. S'il restait un peu de plomb, on redissoudrait le précipité dans de l'acide sulfureux qui laisse le sulfite de plomb insoluble, on filtrerait, et on ferait bouillir la solution de manière à reprécipiter le sulfite d'indium.

Ce précipité forme une poudre cristalline blanche, composée de cristaux un peu plus volumineux lorsqu'on laisse évaporer lentement sa solution sulfureuse. Il se dissout facilement dans les acides, en dégageant de l'acide sulfureux. Il ne se décompose qu'à 280° et renferme

$$2In^2O^3.3SO^2 + 8HO \quad (\text{soit} \quad In^2[SO^3]^3.In^2O^3 + 8H^2O)\ (2).$$

Ce sel perd 3HO à 100° et le reste seulement à 260°. A 280° il se dégage de l'acide sulfureux, et au rouge sombre il reste de l'oxyde d'indium, grisâtre, par suite de la présence d'un peu d'indium réduit.

L'insolubilité du sulfite d'indium permet de l'utiliser pour le dosage de l'indium, en ayant soin de répéter la précipitation s'il y a beaucoup de fer en présence.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLVIII, p. 372. Juin 1871.

(2) Par suite des recherches de M. Bunsen sur la chaleur spécifique de l'indium, l'équivalent de ce métal est 56,7 et non 37,5 (poids atomique, 113,4 au lieu de 75), et l'oxyde d'indium devient $In^2O^3$ au lieu de InO. Ed. W.

Digitized by Google

Dans l'espoir de produire une combinaison analogue avec l'acide azoteux, l'auteur a ajouté de l'azotite de potassium à la solution du chlorure d'indium; par l'ébullition, il se forme un précipité blanc et il se dégage de l'acide azoteux. Le précipité n'est autre chose que de l'hydrate d'indium.

---

## CHIMIE ANALYTIQUE.

### Sur le dosage de l'acide carbonique dans les eaux, par M. C. KNAPP (1).

Lorsque l'on ajoute de l'eau de baryte à des eaux calcaires, dans le but d'y doser l'acide carbonique libre, et qu'on titre ensuite l'excès de baryte par de l'acide oxalique, il peut arriver que les eaux paraissent ne pas renfermer du tout d'acide carbonique libre, et que la quantité d'acide à ajouter soit exactement la même que sans l'intervention de l'eau à essayer. Cela tient évidemment, suivant l'auteur, à ce qu'il se forme du carbonate calcique amorphe qui est soluble dans l'eau. De plus, le carbonate de baryte paraît être modifié par la présence du carbonate de chaux. Tandis que de l'acide carbonique dissous dans l'eau distillée précipite immédiatement l'eau de baryte, l'eau calcaire n'est pas du tout précipitée par une petite quantité d'eau de baryte et n'est précipitée que lorsqu'on emploie un excès de cette dernière.

Afin d'établir directement cette influence de la chaux, 100 cent. cubes d'eau distillée chargée d'acide carbonique furent additionnés de chlorure de baryum et de 5 cent. cubes d'une solution de gypse. Dans cette solution, l'analyse ne décela que $0^{gr},0048$ d'acide carbonique par 100 cent. cubes, tandis que l'eau pure chargée d'acide carbonique en accusa $0^{gr},015$. Pour les eaux ne renfermant qu'un peu de magnésie, on lève facilement cette difficulté en chauffant après l'addition de baryte; quant aux eaux très-magnésifères, il faut observer les précautions prescrites par Pettenkofer.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLVIII, p. 112. Avril 1871.

Digitized by Google

**Emploi de l'acide rosolique dans le dosage de l'acide carbonique, par la méthode de Pettenkofer, par MM. E. SCHULZE et M. MARKER (1).**

Les auteurs remplacent la teinture de curcuma ou de tournesol par l'acide rosolique comme indicateur dans le titrage de l'eau de baryte par l'acide oxalique. On mélange 1 partie 1/2 d'acide phénique, 1 partie d'acide oxalique et 1 partie d'acide sulfurique, et on chauffe à 140-150°. On dissout l'acide obtenu dans l'alcool et on neutralise exactement par la potasse. C'est cette solution qu'on ajoute à la liqueur à titrer. Il suffit du moindre excès d'acide pour faire passer au jaune la couleur pourpre de cette solution. M. Kubel avait déjà recommandé l'emploi de l'acide rosolique dans le titrage de l'acide sulfurique pour le dosage de l'azote; d'après les auteurs, cet emploi laisse à désirer dans ce cas; l'acide sulfurique est souvent coloré, ce qui gêne pour observer le changement de nuance.

**Sur le dosage de l'acide phosphorique, par M. W. PARNELL (2).**

L'auteur prouve que le phosphate ammoniaco-magnésien est insoluble dans une liqueur ammoniacale contenant un excès de magnésie. On n'a donc pas à tenir compte de la solubilité du précipité, pour le dosage de l'acide phosphorique, lorsque la magnésie est en excès. Le phosphate de soude, comme l'excès de magnésie, diminue considérablement la solubilité du phosphate ammoniaco-magnésien dans les liqueurs ammoniacales. — On recommande d'effectuer la précipitation de ce dernier sel dans les liqueurs ammoniacales assez étendues et bouillantes; dans ce cas le précipité n'entraîne pas de magnésie libre.

**Sur le dosage de l'acide phosphorique, par M. MUNROE (3).**

La méthode de l'auteur est un perfectionnement de celle de H. Rose. On dissout le phosphate dans aussi peu d'acide azotique que possible; on précipite à chaud par du nitrate mercureux, on y ajoute ensuite un peu de nitrate mercurique, puis de la soude jusqu'à ce qu'il se forme un précipité rouge persistant. La liqueur filtrée ne donne plus d'indice d'acide phosphorique par une solution molybdique. On sèche le précipité, formé de phosphate mercureux avec un peu d'oxyde mer-

(1) *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. VIII, p. 334 (1870).
(2) *Chemical News*, t. XXIII, p. 145.
(3) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 280 (1871), n° 5.

Digitized by Google

curique; on le détache soigneusement du filtre et, après l'avoir mélangé avec une quantité pesée d'oxyde de cuivre, on le calcine dans un petit creuset de porcelaine en incinérant le filtre par-dessus. On arrose ensuite l'oxyde de quelques gouttes d'acide nitrique et l'on calcine de nouveau jusqu'à ce qu'il ne change plus de poids. L'augmentation de poids du creuset et de l'oxyde de cuivre indique la quantité d'acide phosphorique. On peut ainsi séparer cet acide de toutes les bases, sauf des oxydes de fer et d'urane.

**Dosage de l'acide molybdique**, par **M. T.-M. CHATARD** (1).

Le mieux est de peser cet acide à l'état de sel de plomb. On dissout le molybdate dans l'eau, on le précipite à chaud par une solution d'acétate de plomb, on recueille le précipité, qu'on lave d'abord à l'eau pure, puis avec une solution très-étendue d'azotate d'ammoniaque; on calcine et on pèse.

**Dosage de l'acide azotique à l'état d'ammoniaque,**
par **M. H. HAGER** (2).

L'auteur transforme l'acide azotique en ammoniaque par l'action de la potasse en présence de zinc et de fer. La substance à analyser, privée de sels ammoniacaux, est mélangée avec 8 gr. environ de potasse, 3 gr. de limaille de fer et 6 à 8 gr. de poudre de zinc (pour une quantité d'acide azotique correspondant à $0^{gr},5$ environ d'azotate d'argent), dans un ballon de 50 cent. cubes communiquant avec un flacon contenant de l'acide sulfurique titré. Le bouchon du ballon porte un entonnoir à robinet dont le réservoir, de 10 cent. cubes environ de capacité, reçoit de l'alcool à 60° centésimaux. Quand, par l'agitation, on a mélangé les matières solides contenues dans le ballon, on y laisse tomber la moitié de l'alcool. La réaction ne tarde pas à s'établir, et quand elle se ralentit on chauffe. Finalement on laisse tomber le reste de l'alcool et on en distille une partie. Il ne reste alors plus qu'à titrer l'acide.

**Sur le dosage de l'hydrogène sulfuré à côté de l'acide carbonique,**
par **M. R. FRESENIUS** (3).

Le sulfate de cuivre partiellement déshydraté peut être utilisé pour fixer l'hydrogène sulfuré dans un mélange de ce gaz avec l'acide car-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 280 (1871, n° 5).
(2) *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. X, p. 334 (1871).
(3) *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. X, p. 75 (1871).

Digitized by Google

bonique. Ce sel, séché à 100°, n'absorbe que peu d'hydrogène sulfuré; mais lorsqu'il est séché à 250° il l'absorbe énergiquement, avec élévation de température; seulement il y a de l'acide sulfureux formé par suite de l'action de l'hydrogène sulfuré sur l'acide sulfurique mis en liberté. Le sulfate de cuivre séché à 150-160°, et qui renferme encore 1 mol. d'eau, est le plus propre à absorber l'hydrogène sulfuré, sans qu'il se produise de réaction secondaire. L'auteur emploie pour cet usage de la pierre ponce imprégnée d'une solution concentrée de sulfate de cuivre, puis desséchée à 150-160°.

Pour la détermination de l'hydrogène sulfuré et de l'acide carbonique dans la soude brute, on décompose un poids connu de celle-ci dans un ballon par de l'acide chlorhydrique, et les gaz qui se dégagent traversent, après dessiccation par du chlorure de calcium, un tube en U renfermant la ponce au sulfate de cuivre et une petite colonne de chlorure de calcium; puis un second tube en U renfermant encore de la ponce au sulfate de cuivre, une couche de peroxyde de plomb (pour absorber le gaz sulfureux s'il s'en est formé), enfin une colonne de chlorure de calcium. L'augmentation de poids de ces tubes donne la quantité d'hydrogène sulfuré. Après le premier dégagement de gaz, on porte le mélange à l'ébullition, puis l'on fait passer un courant d'air dans l'appareil.

### Sur le dosage des alcalis dans les silicates, par M. LAWRENCE SMITH (1).

Ce procédé est fondé sur l'action de la chaux sur le silicate au rouge vif. On prépare du carbonate de chaux pur en précipitant le chlorure de calcium, additionné d'un peu de chaux et filtré, par le carbonate d'ammoniaque. On pèse 1/2 gramme à 1 gramme du silicate à analyser, on le mêle à l'état de poudre fine avec un poids égal de sel ammoniac et l'on broie le mélange avec 4 fois son poids de carbonate de chaux. Cela fait, on l'introduit dans un creuset de platine ordinaire, ou mieux dans un long creuset de 95$^{mm}$ de haut, sur 22$^{mm}$ de diamètre à la bouche et 16$^{mm}$ à la base, que l'on place dans une position légèrement inclinée. On chauffe légèrement d'abord les couches supérieures du mélange, puis peu à peu le creuset tout entier. La décomposition du chlorhydrate d'ammoniaque étant complète, ce qui a lieu en 4 ou 5 minutes, on chauffe avec une bonne lampe de Bunsen ou mieux une lampe d'émailleur, mais en évitant de dépasser le rouge vif. Au bout de trois quarts-d'heure à une heure, on laisse

(1) *Chemical News*, t. XXIII, p. 222 et 234.

Digitized by Google

refroidir, puis l'on détache le contenu du creuset, on lave celui-ci avec soin, ainsi que son couvercle, et on laisse la masse de chaux, partiellement vitrifiée, au contact de l'eau pendant huit heures. On filtre; la liqueur filtrée contient de la chaux, du chlorure de calcium et tous les chlorures alcalins. On les sépare de la façon ordinaire par le carbonate d'ammoniaque.

**Sur le dosage du chlore, du brome et de l'iode par la méthode de Carius, par M. B. TOLLENS (1).**

Les ampoules de verre que l'on chauffe avec les matières chlorées ou autres, l'azotate d'argent et l'acide nitrique éprouvent une perte de poids qui, pour le verre ordinaire, peut s'élever jusqu'à 30 milligrammes, si l'on chauffe à 220°. Avec le verre de Bohême, cette perte au contraire n'atteint, à la même température maintenue pendant six heures que 1 milligramme. C'est donc le verre de Bohême qu'il faut employer exclusivement à cet usage, si l'on repèse l'ampoule avec le chlorure d'argent.

**Sur l'emploi du ferricyanure de potassium pour distinguer le manganèse, le cobalt et le nickel, par M. H. ALLEN (2).**

On ajoute à une liqueur contenant un des quatre métaux suivants, d'abord du chlorhydrate d'ammoniaque, puis un excès d'ammoniaque, enfin un excès de ferricyanure de potassium :

Un précipité brun indique le *manganèse*.

Une coloration rouge foncé, — *cobalt*.

Pas de changement à froid, précipité rouge cuivré à l'ébullition, — *nickel*.

Pas de changement à froid ni à chaud ; précipité blanc par le ferricyanure, — *zinc*.

**Sur le dosage volumétrique du cuivre dans le laiton, par M. KIRPITSCHOW (3).**

Lorsqu'on titre une solution de laiton par le cyanure de potassium ou le sulfure de sodium, on est obligé d'employer une quantité de ces réactifs plus forte que celle qui correspond à la teneur en cuivre. L'auteur a cherché quelle était la limite d'exactitude de cette méthode.

(1) *Zeitschrift für Chemie*, t. VII, p. 252 (1871), n° 8.

(2) *Chemical News*, t. XXIII, p. 290.

(3) *Zeitschrift für Chemie*, t. VII, p. 207.

Digitized by Google

A une solution de nitrate de cuivre, de composition connue, on a ajouté de l'ammoniaque et du carbonate d'ammoniaque, puis du cyanure de potassium jusqu'à coloration rose, et enfin un peu de sulfure de sodium. La moyenne de l'erreur atteint 0,1 $^0/_0$ de cuivre; la plus grande divergence a été de 0,6 $^0/_0$.

*Influence des sels ammoniacaux.* On a trouvé que 1 gramme de sesquicarbonate d'ammonium nécessite l'emploi d'un excès de KCy correspondant à 0,00042 de cuivre; 1 gramme de sulfate et 1 gramme de nitrate en excès correspondent à $0^{gr},00092$ et $0^{gr},00082$ de cuivre.

*Influence du zinc.* La présence du zinc nécessite l'épreuve par le sulfure de sodium. Comme une augmentation de la teneur en zinc entraîne l'emploi d'une plus grande quantité d'ammoniaque, les chiffres obtenus sont affectés de ces deux causes d'erreur. L'expérience a montré que le titrage du cuivre en présence du zinc est moins exact que lorsque le cuivre est seul. L'erreur est de 1 $^0/_0$ sur le cuivre lorsque celui-ci est allié à 30 $^0/_0$ de zinc; elle est de 3 $^0/_0$ lorsque la quantité de zinc s'élève à 80 ou 90 $^0/_0$. L'influence du zinc est proportionnelle à sa quantité absolue, mais non à sa proportion centésimale. La formule suivante indique la correction à effectuer :

$$(\text{X quantité de cuivre}) = 1315{,}7\frac{A.C}{B} - 31{,}57.$$

Dans cette formule, A représente en grammes la quantité de cuivre correspondant à un centimètre cube de la solution de cyanure de potassium; B, la quantité de laiton renfermée dans 1 litre de la solution ammoniacale, et C le nombre de cent. cubes de cyanure de potassium nécessaires pour décolorer 100 cent. cubes de la solution ammoniacale. Pour cette correction, l'approximation est de 0,7 $^0/_0$.

Quant au titrage par $Na^2S$, la méthode est aussi exacte pour le laiton que pour le cuivre seul; seulement il faut un excès de sulfure de sodium (environ 1,5 $^0/_0$), excès qui est constant et qui ne dépend pas de la teneur en zinc.

### Sur l'emploi de l'hypobromite de soude comme réactif, par M. G. HUEFNER (1).

L'auteur a perfectionné le procédé de dosage d'azote de M. Knop (2) il l'applique à l'analyse de l'urine et obtient des résultats ne différant entre eux que de 2 dixièmes pour cent. Pour la description de l'appa-

(1) *Journal für praktische Chemie*, nouv. sér., t. III, p. 2 (1871).

(2) *Répertoire de Chimie pure* (1865), p. 362.

Digitized by Google

reil dans lequel on fait usage d'hypobromite de soude, nous renvoyons le lecteur au mémoire original.

L'auteur a étudié aussi l'action de l'hypobromite de soude sur différentes substances amidées; les unes abandonnent tout leur azote, d'autres une partie seulement; avec l'urée, on obtient tout l'azote qu'elle renferme; le glycocolle, la leucine, l'acide hippurique, l'acide amidobenzoïque, la tyrosine, la taurine ne fournissent pas d'azote, l'oxamide le cède en entier; la benzamide et la salicylamide n'en abandonnent point; l'acétamide n'est pas décomposée; l'éthylamine, l'aniline, la conicine et la nicotine pas davantage. L'asparagine n'est pas décomposée; l'acide urique perd la moitié de son azote; la cyanamide ne fournit pas même une quantité correspondant à un atome d'azote; la créatine perd les 2/3 de son azote.

La guanine donne de 1 à 2 cinquièmes de la totalité de son azote; la caféine un peu plus du quart. L'auteur pense que les corps qui perdent de l'azote appartiennent au même type que l'urée. L'acide urique serait alors un composé renfermant deux fois le groupe cyanogène et une fois le groupe glycolyle. La sarcine, la xanthine, la guanine, la théobromine et la caféine renferment des groupes qui les rapprochent également de l'urée.

Les faits observés par l'auteur le conduisent aux conclusions suivantes :

1° Le groupe amide résiste plus à la décomposition lorsqu'il est combiné avec un carbure d'hydrogène que lorsqu'il est uni avec une molécule de carbonyle.

2° L'union du groupe amide et du carbonyle est la plus instable, lorsqu'en même temps deux groupes amides sont unis au même carbonyle.

La présence du cyanogène dans une molécule rend plus difficile l'oxydation des groupes amides.

3° Si un carbure d'hydrogène et un groupe amide sont unis en même temps au même carbonyle, l'oxydation du groupe peut être rendue plus difficile.

Les expériences de l'auteur ont porté aussi sur le sérum du sang et l'albumine. Le premier à l'état frais développe de l'azote avec l'hypobromite renfermant un excès d'alcool; le sérum ne renferme pas trace de sels ammoniacaux et l'azote doit provenir de l'urée ou de composés analogues à celle-ci. L'albumine qui contient le sérum a dû fournir également de l'azote. En effet l'albumine d'œuf de poule fraîche, celle précipitée par l'alcool et la caséine ont laissé dégager lentement de

Digitized by Google

l'azote; on s'était arrangé en sorte que l'albumine ne renfermât pas de sel ammoniacal. Il semble donc qu'elle contient de la cyanamide ou des groupes amides; un argument qui appuie cette manière de voir, c'est l'expérience déjà connue, dans laquelle on chauffe en tube scellé, à 100° ou à une température supérieure, de la fibrine avec de l'eau pendant plusieurs jours, et dans laquelle il se produit de l'ammoniaque.

**Emploi du spectroscope pour la détermination quantitative des matières colorantes, par M. C. VIERORDT (1).**

Dans le spectroscope ordinaire, la fente qui donne entrée à la lumière est limitée par deux plaques, l'une fixe, l'autre mobile; l'auteur partage cette dernière en deux demi-plaques mobiles, indépendantes l'une de l'autre, et se mouvant chacune par une vis micrométrique, de manière à pouvoir obtenir simultanément deux faisceaux lumineux d'épaisseur variable. Devant l'une des moitiés de la fente on peut disposer une petite auge en verre destinée à recevoir des liquides. Une autre modification apportée par l'auteur consiste en une disposition adaptée à l'oculaire et ayant pour but de limiter à volonté la portion du spectre que l'on veut examiner. Cette disposition permet d'observer les raies colorées d'une très-faible intensité lumineuse.

Le problème d'analyse quantitative des matières colorantes par le spectre consiste à mesurer l'absorption de la lumière produite dans une région quelconque du spectre par l'interposition d'un corps transparent devant une des moitiés de la fente du spectroscope. Cela se fait aisément en diminuant la seconde moitié de la fente jusqu'à ce que l'intensité lumineuse des deux demi-spectres soit la même. Si l'intensité de cette seconde moitié était trop forte, on la diminuerait par l'interposition d'un verre enfumé. L'égalité d'intensité s'établit très-facilement, et par suite la proportion de lumière absorbée par le corps interposé.

Il doit exister une loi relative aux rapports entre la concentration C d'une solution colorée et son coefficient d'extinction E (tel que l'a défini M. Bunsen dans ses recherches photochimiques).

En effet, le rapport $\frac{C}{E}$ n'est autre que le coefficient d'absorption A de la substance dissoute. Si donc on connaît ce coefficient pour un élément quelconque du spectre d'une matière colorante, la concen-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 327 (1871), n° 6.

Digitized by Google

tration sera donnée par l'équation C = A.E, c'est-à-dire qu'il suffira de multiplier le coefficient A constant pour une même substance par le coefficient d'extinction de la solution indiquée par l'expérience. Le coefficient d'extinction est le logarithme négatif de l'intensité lumineuse après le passage du rayon lumineux à travers une épaisseur de 1 centimètre de la solution.

Pour plus de détails, l'auteur renvoie à un opuscule en voie de publication (1).

### Sur le même sujet, par M. H. SCHIFF (2).

La méthode de l'auteur, déjà décrite en 1863, repose sur ce fait que beaucoup de matières colorantes en solution, placées devant la fente du spectroscope, produisent des bandes obscures nettement limitées, ne disparaissant que par une dilution considérable. Les solutions étaient employées sous une épaisseur de 1 centimètre. L'acétate de rosaniline, en solution au $\frac{1}{45.060}$ donne une bande obscure entre les raies D et E; si l'on étend au 200.000e, cette bande s'affaiblit, mais elle ne disparaît que lorsque la dilution atteint 1 millionième. Pour le nitrate de rosaniline, cette bande apparaît au $\frac{1}{20.000}$, et est encore visible au $\frac{1}{400.000}$.

Le bleu d'aniline, insoluble dans l'eau, donne une bande d'absorption occupant tout le jaune; cette bande apparaît pour une dilution de $\frac{1}{25.000}$ et cesse d'être perceptible au $\frac{1}{300.000}$.

La cyanine (bleu de quinolène) donne au $\frac{1}{12.000}$ une bande entre D et E; à $\frac{1}{500.000}$ de dilution, elle disparaît.

L'auteur a calculé, d'après des observations de Valentin, que la limite pour la matière colorante du sang est au $\frac{1}{1.100.000}$.

On conçoit, d'après ces indications, que l'on puisse par ce moyen arriver à déterminer la richesse d'une matière colorante lorsqu'on connaît son spectre d'absorption. On dissout 1 gramme de matière

(1) M. W. Preyer rappelle, dans une note postérieure (*Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 404), qu'en 1866 déjà il a publié, dans les *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXL, p. 187, des expériences entreprises dans le même but.

La méthode était basée sur la nature de l'absorption de la lumière dans une section du spectre choisie à volonté.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 474 (1871), n° 8.



Digitized by Google

colorante à essayer dans 1 litre d'eau, et l'on a ainsi une solution au millième, qu'on peut diluer méthodiquement. La plupart des matières colorantes, sous une épaisseur de 1 centimètre, sont encore sensiblement colorées lorsqu'on atteint la limite de dilution. Mais pour la matière colorante du sang, la solution limite ne présente plus de coloration sensible.

**Sur un spectroscope enregistreur**, par **M. W. HUGGINS** (1).

Cet instrument, imaginé d'abord pour l'observation rapide et exacte du spectre des protubérances solaires pendant les éclipses, peut servir à enregistrer toute espèce de raies spectrales sans que l'œil quitte la lunette et sans que le champ soit coupé par la bande lumineuse de l'échelle de Kirchhoff. Il se compose d'un spectroscope ordinaire à lunette oculaire fixe, dans lequel le réticule est mobile et peut être amené par un mouvement de vis à coïncider avec une raie quelconque.

Le réticule mobile est relié par un levier à une aiguille qui se meut sur une carte et qui peut la percer lorsqu'on appuie sur un bouton. En amenant le réticule d'une extrémité à l'autre du spectre, l'aiguille parcourt un espace de plus de deux pouces sur la carte.

Pour observer, on amène successivement chaque raie sous le réticule et chaque fois l'on pousse le bouton. En quelques instants on obtient sur la carte une série de trous qui représentent les lignes du spectre considéré.

On peut, à l'aide de deux boutons et d'une double aiguille, signaler particulièrement, par deux trous, telle ou telle de ces lignes.

**Solubilité du sulfure de carbone dans l'alcool**, par **MM. C. TUCHSCHMID et O. FOLLENIUS** (2).

Le sulfure de carbone n'est soluble en toute proportion que dans l'alcool absolu. Pour l'alcool aqueux, il y a un point de saturation qui est en rapport avec la richesse de l'alcool. Les auteurs ont cherché à baser sur ce fait une méthode pour déterminer la richesse d'un alcool. Le point de saturation s'observe facilement en ajoutant, à l'aide d'une burette graduée, le sulfure de carbone à l'alcool ; aussitôt que le point de saturation est atteint, la liqueur devient laiteuse par l'addition d'une goutte de sulfure de carbone. Seulement, pour que les résultats soient comparables, il faut que la température soit la même. La température exerce en effet une grande influence ; ainsi une solution

(1) *Chemical News*, t, XXIII, p. 98.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 583.

Digitized by Google

alcoolique de sulfure de carbone suturée à + 15° laisse déposer 1/5, 1/3, 1/2 du sulfure de carbone lorsqu'on la refroidit à + 10°, — 10°, — 12°.

Les auteurs ont construit le tableau suivant, pour la température de 17° :

| Degrés centés. de l'alcool. | Alcool employé. | $CS^2$ dissous. |
|---|---|---|
| 98.5 | 10cc | 18.20cc |
| 98.15 | » | 13.20 |
| 96.95 | » | 10.00 |
| 93.54 | » | 7.00 |
| 91.37 | » | 5.00 |
| 84.12 | » | 3.00 |
| 76.02 | » | 2.00 |
| ⋮ | | ⋮ |
| 48.40 | » | 0.20 |
| 47.90 | » | 0.00 |

Ces valeurs forment une courbe dont l'équation est

$$y = \frac{1}{x}\left(S - \frac{c}{x+}\right)$$

d'où

$$x = \frac{(S - y\,b) + \sqrt{(S + y\,b)^2 + 4\,yc}}{2\,y}$$

dans laquelle les constantes sont $S = 1{,}065$ ; $b = 0{,}58$ ; $c = 0{,}592$, et dans laquelle y représente le nombre de centimètres cubes de $CS^2$ dissous dans 100 d'alcool de x degrés centésimaux.

A l'aide de cette équation, on détermine facilement la richesse d'un alcool fort.

---

## CHIMIE ORGANIQUE.

**Sur la constitution de l'acide cyanique**, par **M. BASAROW** (1).

L'auteur a cherché à déterminer si l'acide cyanique renferme

CO.AzH ou CAz.OH.

L'amalgame de sodium, en agissant sur le cyanate de potassium, fournit de la *formiamide* $COH.AzH^2$; il faut avoir soin de temps en temps de neutraliser la solution par de l'acide chlorhydrique. Cette formation paraît militer en faveur de la formule CO.AzH.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 409 (1871), n° 7.

Digitized by Google

**Sur le biuret, par MM. H. HUPPERT et J. DOGIEL (1).**

Les auteurs ont annoncé, il y a quelques années (2), qu'ils avaient pu transformer l'éther allophanique en biuret (amide allophanique). Cette transformation a lieu en fondant l'allophanate d'éthyle dans une atmosphère d'ammoniaque; à 205°, il distille de l'alcool. Le rendement en biuret est faible et le produit très-impur, mais il donne facilement la réaction caractéristique du biuret avec la potasse et le sulfate de cuivre. Il n'est pas étonnant que le produit soit très-impur, le biuret commençant à se décomposer à son point de fusion, 190°. Cette réaction ne présente donc qu'un intérêt théorique.

**Action de l'oxychlorure de carbone sur quelques amides, par M. E. SCHMIDT (3).**

Lorsqu'on fait agir à 100° le phosgène liquide sur l'urée, on obtient une combinaison que l'auteur nomme *carbonyle-dicarbamide*.

$$2(CO(AzH^2)^2) + COCl^2 = CO\begin{cases}AzH^2\\AzH\end{cases}CO\begin{cases}AzH\\AzH^2\end{cases} + 2ClH$$

Si l'on chauffe de nouveau ce produit à 160° avec du phosgène, il se transforme en un autre corps que l'auteur pense être de l'acide dicyanique, si le phosgène agit comme sur le biuret. Ce dernier donne en effet à 50° du carbonyle-dibiuret, puis à 100-120° de l'acide cyanurique.

Le phosgène en agissant sur la benzamide à 160-170° donne du chlorure de benzoyle, du benzonitrile, de la cyaphénine, de l'acide carbonique et du sel ammoniac. Seulement l'auteur admet qu'il se forme d'abord de la carbonyle-dibenzamide :

1° $$2C^7H^5OAzH^2 + COCl^2 = \begin{matrix}C^7H^5OAzH\\C^7H^5OAzH\end{matrix}\Big\}CO + 2HCl;$$

2° $$\begin{matrix}C^7H^5OAzH\\C^7H^5OAzH\end{matrix}\Big\}CO + HCl = C^7H^5OCl + AzC^7H^5 + AzH^3 + CO^2.$$

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 475 (1871), n° 8.
(2) *Bulletin de la Société chimique*, t. X, p. 32 (1868).
(3) *Zeitschrift für Chemie*, t. VI, p. 400 (1870), n° 13.

Digitized by Google

**Recherches sur les éthers des alcools et acides polyatomiques, par M. L. HENRY (1).**

*Monochlorures des acides diatomiques et bibasiques.* Les acides bibasiques $C^nH^{2n}\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases}$ peuvent donner théoriquement deux chlorures. On connaît plusieurs bichlorures; celui de succinyle, par ex., $C^2H^4\begin{cases}CO.Cl\\CO.Cl\end{cases}$. Les monochlorures ou chlorhydrines $C^nH^{2n}\begin{cases}CO.Cl\\CO.OH\end{cases}$ ne sont pas connus et il n'y a guère d'espoir de les obtenir, le chlore agissant sur le 2e hydroxyle de manière à donner l'anhydride correspondant. Mais le même obstacle n'existe plus si le 2e groupe hydroxyle est remplacé par un groupe $C^nH^{2n}+1O$.

On obtient de semblables produits par l'action de $PCl^5$ ou de $POCl^3$ sur les éthers salins des acides bibasiques. C'est ainsi que l'auteur a obtenu les chlorures éthyloxalique et éthylsuccinique.

*Chlorure éthyloxalique* $C^2O^2\begin{cases}Cl\\C^2H^5O\end{cases} = \begin{matrix}COCl\\|\\COC^2H^5O.\end{matrix}$ On arrose, dans une petite cornue, l'oxalovinate de potassium avec un léger excès d'oxychlorure de phosphore. La réaction terminée, on chauffe au bain d'huile. La majeure partie du produit passe de 125 à 140°. Le chlorure éthyloxalique ou d'oxéthyle-oxalyle est un liquide mobile, fumant à l'air, bouillant à 140°, d'une odeur suffocante. Densité à 16° = 1,2160. Densité de vapeur prise à 185° = 4,68; densité théorique = 4,71. Il se transforme peu à peu à l'air en une masse solide qui est de l'acide oxalique. L'eau le décompose rapidement, ainsi que l'alcool, qui le transforme en oxalate d'éthyle.

L'ammoniaque réagit énergiquement sur ce chlorure en produisant de l'oxamate d'éthyle; avec l'aniline, on obtient du phényloxamate d'éthyle qui est un produit cristallisé.

L'existence de ce composé présente non-seulement un intérêt théorique, mais elle peut devenir la source de réactions synthétiques, et l'auteur mentionne quelques-unes des réactions auxquelles il peut donner naissance.

L'auteur a l'espoir en outre d'arriver au *chlorure d'oxalyle* $C^2O^2Cl^2$, et il croit avoir obtenu le *chlorure de formyle* COHCl à l'état d'un liquide très-volatil et se dédoublant très-facilement en CO et HCl.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 598 (1871), n° 11.

Digitized by Google

**Sur les phosphines méthyliques, primaire et secondaire, par M. A. W. HOFMANN (1).**

L'hydrogène phosphoré naissant réagit sur les iodures alcooliques, aussi rapidement que l'ammoniaque, et les phosphines produites sont beaucoup plus faciles à séparer que les amines. Pour obtenir les phosphines méthyliques, on chauffe 2 mol. d'iodure de phosphonium, 2 mol. d'iodure de méthyle et 1 mol. d'oxyde de zinc. On peut mettre sans danger 70 à 80 gr. de ce mélange dans des tubes de 100 à 150 c. On ajoute d'abord l'iodure de phosphonium, puis l'oxyde de zinc que l'on comprime un peu pour que l'iodure de méthyle qu'on verse en dernier lieu n'arrive que lentement au contact de l'iodure de phosphonium, et qu'on ait ainsi le temps de fermer le tube. Avant de chauffer celui-ci, il faut secouer vivement pour opérer le mélange. La réaction est terminée après 6 à 8 heures au bain-marie. A l'ouverture des tubes, il se dégage toujours de l'hydrogène phosphoré.

Le produit de la réaction ne renferme que les iodures des phosphines primaire et secondaire, combinées avec l'iodure de zinc. On introduit ce produit dans un ballon portant un entonnoir à robinet et communiquant d'une part avec un appareil d'hydrogène sec, d'autre part avec un serpentin refroidi à — 25° (glace et $CaCl^2$), dont il est séparé par un tube desséchant renfermant de la chaux. Le serpentin lui-même est adapté à un ballon également refroidi et terminé par un tube plongeant dans du mercure, de manière à augmenter la pression et à faciliter ainsi la condensation des produits. Enfin, les gaz qui traversent le mercure se rendent, après avoir traversé un flacon vide, dans une fiole contenant de l'acide iodhydrique concentré.

Quand tout l'appareil est rempli d'hydrogène, on fait arriver de l'eau sur le mélange d'iodures. La réaction de l'eau est immédiate et les bases phosphorées se dégagent avec effervescence. La méthylphosphine se condense en un liquide limpide. Pour en chasser les dernières parties, on chauffe légèrement le ballon à réaction jusqu'à ce que tout soit dissous.

La méthylphosphine ne peut se conserver que dans des tubes scellés; il vaut mieux la transformer en iodure, en la recevant dans de l'acide iodhydrique; on peut aussi la conserver en solution éthérée.

La solution du ballon à réaction se prend par le refroidissement en une masse cristalline formée de longues aiguilles, blanches et brillantes, qui constituent l'iodure double de zinc et de diméthylphospho-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 605 (1871), n° 11.

Digitized by Google

nium. La diméthylphosphine est mise en liberté par l'action de la soude, en employant l'appareil précédent, et se contentant de refroidir à 0°. Lorsqu'on ajoute la soude, la diméthylphosphine se sépare à l'état d'une couche liquide qui disparaît entièrement à 100°.

*Méthylphosphine* $CH^5P = P\begin{cases}CH^3\\H.\\H\end{cases}$ C'est un gaz incolore, d'une odeur affreuse, se condensant en un liquide surnageant l'eau et bouillant à — 14° sous une pression de 758$^{mm}$,5. Sous une pression de 1 3/4 atm. la condensation a lieu à 0° ; elle se fait à 10° sous une pression de 2 1/2 atm., et à 20° sous une pression de 4 à 4 1/2 atm. Sa densité a été trouvée égale à 24,35 ; la densité théorique, rapportée à l'hydrogène, est 24.

La méthylphosphine est à peu près insoluble dans l'eau ; l'alcool à 95 cent. en absorbe 20 vol. à 0° ; l'éther à 0°, 70 volumes. Elle est très-avide d'oxygène ; mélangée d'air, elle forme des fumées blanches, mais ne fait pas explosion à la température ordinaire. Si le mélange a lieu en présence de l'eau, celle-ci absorbe tout le gaz. Le produit de l'action de l'air n'a pas encore été étudié ; il est probable qu'il est analogue à celui que fournit la triméthylphosphine. La combustion de la méthylphosphine dans l'air peut s'effectuer par le contact d'une baguette de verre chauffée au rouge sombre. L'eau bouillante ne l'altère pas. Elle s'enflamme au contact du chore, du brome et de l'acide azotique.

La méthylphosphine forme des sels bien définis qui, tous, sont décomposés par l'eau, et qui blanchissent les matières colorantes comme le chlore. Cette action décolorante n'est pas partagée par la base libre.

*Chlorhydrate* $(CH^3)H^2P.HCl = CH^6PCl$. La méthylphosphine est absorbée par l'acide chlorhydrique en solution concentrée, sans fournir de cristaux. Mais si l'on mélange les deux corps à l'état gazeux, il se condense des lamelles quadrangulaires. On obtient de même ces cristaux lorsqu'on fait agir la méthylphosphine sur certains chlorures organiques. Ce chlorhydrate est très-volatil. Il forme un chloroplatinate en cristaux d'un rouge orangé.

*L'iodhydrate* $CH^3H^2P.HI$ cristallise facilement et peut être purifié par lavages à l'éther, expression et sublimation dans un courant d'hydrogène sec.

L'acide sulfurique absorbe la méthylphosphine sans l'altérer, et l'abandonne de nouveau par l'addition d'eau.

Digitized by Google

Le *sulfite* est une masse blanche, non cristalline, obtenue par le mélange des gaz sur le mercure. La méthylphosphine ne se combine, dans ces circonstances, ni à l'acide carbonique ni à l'hydrogène sulfuré.

*Diméthylphosphine* $C^2H^7P = P\left\{\begin{matrix}(CH^3)^2\\H\end{matrix}\right.$. Liquide incolore, plus léger que l'eau et insoluble dans ce liquide. Il bout à 25°, température d'ébullition de son isomère l'éthylphosphine. La diméthylphosphine est beaucoup plus oxydable que la méthylphosphine, car elle s'enflamme au contact de l'air. De petites quantités d'air restant mélangées à de l'hydrogène suffisent pour produire avec elle des fumées blanches. Aussi peut-elle donner lieu, pendant sa préparation, à des explosions qui ne sont pas sans danger.

Elle se combine facilement aux acides et ses sels sont tous très-solubles; le chloroplatinate est cristallisable et a été analysé. Elle s'unit aussi au soufre et au sulfure de carbone, formant des combinaisons non encore étudiées, mais qui sont différentes de celles que fournit la triméthylphosphine.

### Sur un produit de décomposition de l'acide chlorométhylsulfureux, par M. M. JAZUKOWITSCH (1).

Lorsqu'on prépare le trichlorométhylsulfite de potassium, en décomposant le chlorure correspondant par la potasse, il se forme toujours un sel très-peu soluble qui reste comme résidu lorsqu'on fait recristalliser le trichlorométhylsulfite. Ce sel, peu soluble dans l'eau, est insoluble dans l'alcool à 85 cent. Sa solution aqueuse est neutre et l'abandonne en croûtes cristallines anhydres. Ce sel est jaunâtre, il se décompose par la chaleur (au-dessus de 150°) en laissant un mélange de charbon, de sulfite et de sulfure de potassium. Il donne un précipité avec le chlorure de baryum, mais non avec le nitrate d'argent. Son analyse a conduit à la formule $CH^2.SO^2.K^2O^2$. Il se forme, ainsi que l'auteur l'a constaté directement, par l'action d'un excès de potasse sur l'acide trichlorométhylsulfureux :

$$3\left(C\left\{\begin{matrix}Cl^3\\H\end{matrix}\right.SO^2\right) + 7H^2O = CH^2.SO^2.K^2O^2 + 9HCl + 2H^2SO^4 + 2CO^2.$$

L'acide $CH^2.SO^2.H^2O^2$, qui est peut-être un homologue de l'acide iséthionique, ne paraît pas exister à l'état de liberté.

(1) *Zeitschrift für Chemie*, t, VII, p. 235 (1871), n° 8.

Digitized by Google

### Sur la formation de l'acide méthyliséthionique, par MM. E. ERLENMEYER et F. CARL (1).

Il se forme de l'acide méthyliséthionique par la combinaison de l'oxyde de propylène (oxyde d'éthylène méthylé) avec un bisulfite alcalin; les auteurs étudient l'action de l'anhydride sulfurique sur l'alcool pseudopropylique pour voir s'il se produit le même acide ou son isomère.

### Sur les combinaisons de l'acétate de soude avec l'eau, par M. Em. ZETTNOW (2).

Lorsqu'on fond dans un ballon l'acétate de soude du commerce $C^2H^3NaO^2 + 3H^2O$, il devient semi-fluide à 59°, liquide entre 77 et 78°, et commence à bouillir à 120°. Si on le chauffe jusqu'à ce que le thermomètre marque 123°, qu'on ferme ensuite le ballon avec un tampon de coton et qu'on laisse refroidir, il se produit une bouillie cristalline, en même temps que le thermomètre remonte à 45°. Ces cristaux, privés d'eau mère par décantation, renferment 35,33 à 35,66 % d'eau, soit $2C^2H^3NaO^2 + 5H^2O$. En modifiant les conditions de cette expérience et analysant soit les premiers cristaux, soit ceux qui se forment dans l'eau mère, l'auteur a pu constater en outre la formation des hydrates $C^2H^3NaO^2 + H^2O$ et $4C^2H^3NaO^2 + 9H^2O$.

### Sur l'électrolyse des dérivés de substitution de l'acide acétique, par M. G.-E. MOORE (3).

Par l'électrolyse de l'acide acétique, M. Kolbe a obtenu un radical qu'il a regardé comme identique avec le méthyle. Les dérivés par substitution de l'acide acétique devraient donner le radical substitué correspondant; ainsi l'acide cyanacétique devrait donner le cyanméthyle $H^2(CAz)C$.

Du cyanacétate de potassium, en solution neutre et concentrée, fut soumis à l'action d'un courant de six éléments Bunsen. Au pôle positif, il se dégagea un gaz presque entièrement absorbable par la potasse; la partie non absorbable paraît être de l'azote. Le liquide acide contenu dans le compartiment positif fut agité avec de l'éther, et la solution éthérée distillée au bain marie. L'éther laissa ainsi un résidu déliquescent, acide, qui fut redissous dans de l'éther. Cette solution, neutralisée

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLVIII, p. 260 (1871).
(2) *Poggendorff's Annalen*, t. CXLII, p. 306 (1871), n° 2.
(3) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 519 (1871), n° 9.

Digitized by Google

par la potasse, filtrée et distillée, laissa un résidu solide, brunâtre, ayant l'apparence cristalline et le point de fusion, 37°8, du cyanure d'éthylène $C^2H^4(CAz)^2$. La décomposition a donc lieu suivant l'équation

$$2\ \begin{matrix} CH^2Az \\ | \\ COOH \end{matrix} + H^2O = \begin{matrix} CH^2CAz \\ | \\ CH^2CAz \end{matrix} + 2CO^2 + H^2O + H^2,$$

et conformément à celle de l'acide acétique, qui donne $(CH^3)^2$.

L'auteur se propose d'étendre ces recherches aux dérivés bi- et trisubstitués de l'acide acétique.

### Sur l'acide acétone-sulfureux, par M. C. BENDER (1).

L'*acide acétone-sulfureux*, séparé de son sel calcique par de l'acide sulfurique étendu, fut transformé en sel de plomb, et celui-ci décomposé par l'acide sulfhydrique; on obtint ainsi un sirop incristallisable qui, neutralisé par les différentes bases, fournit les sels suivants :

*Acétone-sulfite de baryum* $(CH^3.CO.CH^2SO^3)^2Ba + H^2O$. Lamelles brillantes et incolores, perdant leur eau à 100°.

*Acétone-sulfite de plomb* $(CH^3.CO.CH^2SO^3)^2Pb + H^2O$. Lamelles incolores, solubles, à réaction acide, fusibles à 140° et se décomposant à 170°. Le *sel mercurique* forme des lamelles incolores et insolubles.

*Acétone-sulfite de cuivre* $3(CH^3.CO.CH^2SO^3)^2Cu + 4H^2O$. Lamelles solubles, d'un vert bleuâtre, à réaction acide.

La potasse ne décompose pas l'acide acétone-sulfureux, comme l'avait d'abord annoncé l'auteur.

L'*acétone-sulfite de potassium* sec, chauffé avec du cyanure de potassium, fournit un sublimé cristallin soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool et dans l'éther, pour lequel le dosage d'azote conduit à la formule $CH^3.CO.CH^2.CAz$.

L'auteur espère, par ce cyanure, arriver à un homologue de l'acide pyruvique, $CH^3.CO.CH^2.COOH$.

### Action du chlore sur le chlorure d'éthyle, par M. W. STAEDEL (2).

L'auteur a préparé environ 5 kilogrammes de dérivés chlorés du chlorure d'éthyle en se mettant dans les conditions nécessaires pour obtenir surtout les produits les moins chlorés. Les cinquante ou soixante centièmes du produit passèrent au-dessous de 90°, et cette

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 517 (1871), n° 9.

(2) *Zeitschrift für Chemie*, t. VII, p. 197 (1871), n° 7.

Digitized by Google

portion fut soumise à un grand nombre de distillations fractionnées qui démontrèrent l'*absence de chlorure d'éthylène*; l'auteur a pu isoler du chorure d'éthyle monochloré, bouillant à 62°, et de grandes quantités de chlorure bichloré, bouillant à 74°,5. Une faible portion seulement passa de 75 à 100°, et elle ne renfermait pas de chlorure d'éthylène. Ces résultats sont en contradiction avec ceux de MM. Geuther et Stapff.

**Sur l'acide éthyldiacétique et quelques-uns de ses dérivés,** par **M. A. GEUTHER** (1).

*Préparation de l'acide éthyldiacétique.* Voici les proportions que recommande l'auteur et qui ont l'avantage de ne pas donner de produits résineux, car l'éther acétique se trouvant en grand excès, on n'a pas besoin de chauffer beaucoup pour amener la dissolution de tout le sodium. On dissout 60 grammes de sodium dans 2 kilogrammes d'éther acétique; on obtient ainsi 165 grammes d'acide, ce qui répond presque théoriquement à la quantité de sodium employée.

*Action de* $PCl^5$. En ajoutant 330 grammes de perchlorure de phosphore en poudre à 100 grammes d'acide éthyldiacétique contenu dans un ballon spacieux, on obtient une réaction tranquille, qu'on termine en chauffant doucement; il se dégage des gaz formés d'acide carbonique et de chlorure d'éthyle. Il ne se produit pas de chlorure d'acétyle. Le produit de la réaction, soumis à la distillation, passe de 110 à 160°; les premières portions contiennent principalement de l'oxychlorure de phosphore. L'auteur a traité le produit brut de la réaction par de l'eau et soumis le tout à la distillation. Il a obtenu ainsi un produit oléagineux distillant facilement avec l'eau, puis un produit cristallisable distillant aussi avec la vapeur d'eau, mais plus difficilement; enfin le résidu renferme un corps qui ne distille que très-peu avec l'eau. Les deux premiers se séparent nettement l'un de l'autre par de nouvelles distillations avec l'eau. Le produit oléagineux, qui est neutre, s'obtient tout à fait exempt du produit cristallisé, qui est un acide; en distillant avec de l'eau après avoir saturé par du carbonate de soude, le sel sodique qui reste fournit l'acide à la distillation lorsqu'on le sursature de nouveau par l'acide sulfurique. Quant au dernier produit, qui n'est presque pas volatil avec la vapeur d'eau, et qui est également un acide, on le sépare de l'acide phosphorique qui l'accompagne dans le résidu, en neutralisant par du carbonate de

(1) *Jenaische Zeitschrift*, t. VI, p. 560. — *Zeitschrift für Chemie*, t. VII, p. 237 (1871), n° 8.

Digitized by Google

soude, filtrant, évaporant à sec et reprenant par de l'alcool qui dissout le nouveau sel de soude et laisse le phosphate ainsi que le chlorure. On évapore la solution alcoolique, on reprend par l'eau, on sature par l'acide sulfurique, et, après avoir distillé quelque temps avec la vapeur d'eau pour séparer ce qui peut rester des premiers produits, on laisse refroidir et l'on agite avec de l'éther qui dissout l'acide et l'abandonne par évaporation à l'état d'une huile brune qui se concrète en une masse cristalline. On purifie cet acide en le redissolvant dans l'eau, décolorant par le charbon et faisant cristalliser par évaporation lente; les dernières eaux mères refusent de cristalliser et renferment un acide oléagineux.

L'acide distillant avec la vapeur d'eau est de *l'acide monochloroquarténylique*; il a la même composition que l'acide cristallisable non volatil avec la vapeur d'eau et que l'auteur nomme *acide chlorotétracrylique*.

*Acide monochloroquarténylique*. C'est l'acide monochlorocrotonique, décrit par M. Frœlich (1).

*Acide chlorotétracrylique*, $C^4H^5ClO^2$. Il forme de longues aiguilles monocliniques, incolores et très-réfringentes, fusibles à 94° et distillant de 206 à 211° en se décomposant. Il se dissout à 19° dans 35,2 p. d'eau. La potasse bouillante le transforme en *acide tétrolique*.

*Sel de sodium*, $2(C^4H^4ClO^2Na) + H^2O$. Lamelles brillantes très-solubles dans l'eau et dans l'alcool.

*Sel de baryum*, $(C^4H^4ClO^2)^2Ba$. Octaèdres rhomboïdaux solubles dans 2,2 p. d'eau à 18°. Donne avec le nitrate d'argent un précipité cristallin.

*Sel de cuivre*, $(C^4H^4ClO^2)^2Cu + H^2O$. Petits cristaux bleus.

L'*éther* $C^4H^4ClO^2.C^2H^5$ est un liquide très-réfringent, d'une odeur aromatique, distillant à 184°; sa densité à 16°5 est égale à 1,111.

*Produit oléagineux*. C'est un liquide plus dense que l'eau, distillant après dessiccation de 155 à 200°. Il est formé pour la plus grande partie d'éther chloroquarténylique bouillant à 161°4 et d'éther chlorotétracrylique bouillant à 184°; mais il renferme en outre une combinaison qui ne distille pas sans décomposition et qui résulte évidemment d'une décomposition des produits principaux de la réaction, que l'auteur représente par les deux équations:

$$C^6H^{10}O^3 + 2PCl^5 = C^4H^4ClO.Cl + C^2H^5Cl + HCl + 2POCl^3$$
$$C^6H^{10}O^3 + PCl^5 = C^4H^4ClO^2.C^2H^5 + HCl + POCl^3$$

(1) *Bulletin de la Société chimique*, t. XII, p. 360. — Voyez aussi Geuther et Frœlich, t. XIII, p. 523.

Digitized by Google

Des deux acides métamères $C^4H^4ClO.OH$ c'est l'acide chloroquarténylique qui est le plus abondant; c'est aussi le plus stable.

*Acide quarténylique*, $C^4H^6O^2$. Il s'obtient à l'état de sel de soude par l'action de l'amalgame de sodium sur la solution aqueuse du chloroquarténylate de sodium. Le sel sodique, décomposé par l'acide sulfurique, fournit l'acide libre, qui peut être séparé par agitation avec de l'éther pur, dessiccation de la solution éthérée et distillation de l'éther.

L'acide quarténylique est une huile incolore, d'une odeur butyrique pénétrante, ne se solidifiant pas à — 15° et soluble en toute proportion dans l'eau. Il bout à 171°9 (corrigé). Densité à 25° = 1,018.

Le *sel de sodium* forme des cristaux déliquescents. Le *sel de baryum* $(C^4H^5O^2)^2Ba + 2H^2O$ est en petits cristaux très-solubles; le sel de calcium cristallise en aiguilles groupées concentriquement, très-solubles et renfermant $2H^2O$. Le *sel de plomb*, avec $H^2O$, forme une masse feutrée formée d'aiguilles nacrées, fusible à 69°. Le *sel d'argent* est un précipité caillebotté, noircissant rapidement. L'*éther quarténylique* $C^4H^5O^2.C^2H^5$ est un liquide incolore, bouillant à 136° (corrigé). Densité à 19° = 0,927.

La fusion avec la potasse transforme l'acide quarténylique en acide acétique :

$$C^4H^5O^2K + KHO + H^2O = 2(C^2H^3O^2K) + H^2.$$

Il se comporte dans ce cas comme son métamère tétracrylique, tandis que son autre métamère, l'acide méthacrylique, donne les acides formique et propionique.

*Acide tétracrylique* (crotonique solide) $C^4H^6O^2$. On l'obtient par l'action de l'amalgame de sodium sur l'acide chloré, en opérant comme pour l'acide quarténylique. Il cristallise en aiguilles incolores, fusibles à 79°5 et se concrétant à 78°; mais par recristallisation dans l'eau, il se présente en tables volumineuses, monocliniques, fusibles à 71°5, ce qui concorde avec le point de fusion de l'acide désigné sous le nom d'acide crotonique solide et dérivé du cyanure d'allyle. Les cristaux qui se déposent après fondent seulement à 81°, ce qui tient à la présence d'un acide plus riche en carbone. L'acide tétracrylique fusible à 71° bout à 187°4.

*Acide tétrolique* $C^4H^4O^2$. Il se forme par la décomposition du chlorotétracrylate d'éthyle par la potasse alcoolique en excès. On peut pour cela employer le liquide oléagineux brut obtenu par l'action de $PCl^5$ sur l'acide éthyldiacétique. Après avoir distillé l'alcool, on sature le résidu par de l'acide sulfurique étendu et on distille de manière à séparer l'acide chloroquarténylique. Le résidu acide, agité avec de l'éther pur,

Digitized by Google

lui cède l'acide tétrolique, qui, après dessiccation de la solution éthérée et distillation de l'éther, reste à l'état d'une masse cristalline brunâtre qu'on fait recristalliser dans l'eau, d'où l'acide tétrolique se dépose en tables rhomboïdales transparentes, très-solubles et déliquescentes à l'air humide. Il est également très-soluble dans l'alcool et dans l'éther. Sec, il fond à 76°3 et se concrète à 70°5. Il bout à 203° (corrigé) et distille sans décomposition. Il est formé d'après l'équation :

$$C^4H^5ClO^2 - HCl = C^4H^4O^2.$$

L'acide tétrolique lui-même est décomposé à la longue par la potasse : $C^4H^4O^2 + H^2O = CO^2 + C^3H^6O$.

*Ethyldiacétamide et action de $AzH^3$ sur l'éthyldiacétate d'éthyle.* L'ammoniaque concentrée agit à froid sur l'éther éthyldiacétique en produisant une *amide soluble* $C^6H^{11}AzO^2$ (fixation de $AzH^3$ et séparation de $C^2H^6O$) et une *amide insoluble* $C^8H^{15}AzO^2$ (fixation de $AzH^3$ et séparation de $H^2O$) (1). La première est l'amide de l'acide éthyldiacétique et la seconde peut être envisagée soit comme celle de l'acide diéthyldiacétique, soit comme l'éthylamide de l'acide éthyldiacétique. D'après l'expérience de l'auteur, c'est la première manière de voir qui est la mieux fondée.

### Sur le cyanure d'allyle ou crotonitrile, par MM. A. RINNE et B. TOLLENS (2).

Lorsqu'on chauffe à 100° du chlorure d'allyle avec du cyanure de potassium en dissolution dans l'alcool allylique, on obtient une très-petite quantité d'un liquide à odeur de moutarde très-pénétrante, bouillant à 95-96°, et pour lequel l'analyse a conduit à la formule $C^3H^5.CAz + 3C^3H^6O$, qui représente une combinaison de cyanure d'allyle et d'alcool allylique, analogue à celle d'alcool et de propionitrile décrite par M. A. Gautier. Cette combinaison, chauffée à 130° avec HCl, donne une huile épaisse et du sel ammoniac.

L'iodure d'allyle, chauffé avec du cyanure de potassium sans alcool allylique à 110°, fournit un liquide brun, d'une odeur désagréable, incolore après distillation. Ce liquide se partage par la distillation, en cyanure d'allyle de Lieke passant de 70 à 100° (3), et en produits passant principalement à 119°. Ce qui distille en dernier lieu, de 120 à 125°, cristallise dans le tube à distillation.

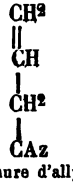
(1) *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. VI, p. 224.

(2) *Zeitschrift für Chemie*, t. VI, p. 401 (1870), n° 13. — *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLIX, p. 105. Juillet 1871.

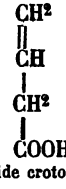
(3) *Répertoire de Chimie pure*, t. II, p. 123 (1860).

Digitized by Google

La portion bouillant à 115-119°, agitée avec quelques gouttes d'acide azotique, puis avec du carbonate de chaux, distille de 116-118° et possède toutes les propriétés de cyanure d'allyle de MM. Will et Kœrner. Comme lui, il fournit par l'action de la potasse alcoolique le même acide crotonique fusible à 71°. On a donc pour la constitution du cyanure d'allyle et de l'acide crotonique qui en dérive les formules de structure :



Cyanure d'allyle.



Acide crotonique.

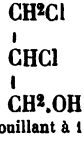
### Transformation de la dichlorhydrine bouillant à 174° en celle bouillant à 182°, par MM. H. HUEBNER et C. MUELLER (1).

L'alcool allylique, préparé par l'action du sodium sur la dichlorhydrine brute et sur celle bouillant à 174°, fournit par l'action du chlore sec une dichlorhydrine isomère de celle dont on est parti, qui bout à 182° et qui est identique avec celle que fournit l'alcool allylique préparé par la glycérine et l'acide oxalique (Tollens).

Cette dichlorhydrine renferme un groupe hydroxyle, car elle fournit de la trichlorhydrine par l'action du perchlorure de phosphore.

### Sur le même sujet, par MM. G. MUENDER et B. TOLLENS (2).

La dichlorhydrine obtenue d'après la méthode de M. Berthelot peut se partager en deux portions bouillant l'une à 174°, l'autre à 182° et qui sont, d'après MM. Huebner et Mueller (3), les deux dichlorhydrines



Bouillant à 182°.

et



Bouillant à 174°.

La première est identique avec celle qui résulte de l'action du chlore

(1) *Zeitschrift für Chemie*, t. VII, p. 232 (1871), n° 8.

(2) *Zeitschrift für Chemie*, t. VII, p. 252 (1871), n° 8.

(3) *Bulletin de la Société chimique*, t. XIV, p. 286.

Digitized by Google

sur l'alcool allylique ; la seconde se forme par l'action de l'acide chlorhydrique sur l'épichlorhydrine. Le mélange des deux fournit une épichlorhydrine unique $\begin{matrix}CH^2Cl\\CH\\CH^2\end{matrix}\Big\}O$ et celle-ci ne donne par l'action de HCl que la dichlorhydrine bouillant à 174°.

### Transformation de l'alcool allylique en alcool propylique, par M. B. TOLLENS (1).

L'auteur a constaté de nouveau (2) la production d'alcool propylique normal par l'action de la potasse sur l'alcool allylique. Il a caractérisé l'alcool produit en le transformant en acétate de propyle, bouillant à 101-103°, et en le soumettant à l'oxydation, qui donne naissance à de l'acide propionique, dont les sels de baryum et d'argent ont été analysés.

Les produits secondaires de la réaction renferment de l'acide propionique, de l'oxyde de mésityle et de la phorone ou des isomères ; enfin un acide bouillant à 230-270° et paraissant renfermer $C^9H^{14}O^2$.

### Sur l'oxydation de l'alcool allylique, par MM. A. RINNE et B. TOLLENS (3).

Dans l'espoir d'arriver à une préparation facile de *l'acide acrylique*, les auteurs ont chauffé 15 gr. d'alcool allylique avec 45 gr. de bichromate et 60 gr. d'acide sulfurique étendu de 6 volumes d'eau. On remarque immédiatement l'odeur de l'acroléine ; il se dépose des flocons blancs et il se dégage un peu d'acide carbonique ; à la distillation il passe de *l'acide formique* donnant un sel de plomb cristallisé en aiguilles ; en outre on obtient une petite quantité d'un sel de plomb sirupeux. Il ne se forme pas d'acide acétique, ce qui indique l'absence du groupe $CH^3$ dans l'alcool allylique. Ce groupe n'existe donc pas non plus dans l'acide crotonique, dont la constitution la plus probable est alors

$$CH^2 = CH - CH^2 - COOH,$$

tandis que celle de l'acide acrylique est $CH^2 = CH - COOH$.

Dans une note postérieure (4), M. Tollens a opéré la transformation de l'alcool allylique en acide acrylique en oxydant le bromure d'allyle

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLIX, p. 92. — *Zeitschrift für Chemie*, t. VII, p. 249 (1871), n° 8.

(2) Voir *Bulletin de la Société chimique*, t. XV, p. 82.

(3) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLIX, p. 110 (juillet 1871). — *Zeitschrift für Chemie*, t. VII, p. 250 (1871), n° 8.

(4) *Zeitschrift für Chemie*, t. VII, p. 306 (1871), n° 10.

Digitized by Google

par l'acide chromique ou l'acide azotique. Il a obtenu ainsi un acide cristallisé, fusible à 65-66°5, ayant pour composition $C^3H^4Br^2O^2$ et qui est probablement identique avec l'acide bibromopropionique de M. Friedel. Cet acide est vivement attaqué par la poudre de zinc, et le produit de la réaction fournit à la distillation un acide dont le sel de plomb possède les caractères et la composition de l'acrylate de plomb; le sel d'argent a été également analysé. Cette transformation de l'alcool allylique est expliquée par les formules

| | | |
|---|---|---|
| $CH^2$ | $CH^2Br$ | $CH^2$ |
| II | I | II |
| CH | CHBr | CH |
| I | I | I |
| $CH^2OH$ | COOH | COOH |
| Alcool allylique. | Acide bibromo-propionique. | Acide acrylique. |

**Point d'ébullition et volume spécifique de l'alcool allylique, par M. B. TOLLENS (1).**

L'alcool allylique, déshydraté complétement par la chaux, bout à 97° sous une pression de 745mm,5. Additionné d'un peu d'eau, il bout à 89-91°, puis le thermomètre monte à 93-96° et atteint finalement 100°.

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Sa densité à | 0° | = | 0,87090 | à | 62° | = | 0,81832 |
| | 13° | = | 0,86045 | | 75°5 | = | 0,80631 |
| | 25° | = | 0,85074 | | 87°5 | = | 0,79353 |
| | 47°5 | = | 0,83107 | | 91°5 | = | 0,78832 |

Son coefficient de dilatation est donc

$$Vt = Vo + 0{,}000879\,t + 0{,}0000026\,t^2$$

et son volume spécifique est 73,92, tandis que calculé d'après la loi de Kopp il est égal à 73,8.

**Sur la constitution des combinaisons allyliques, par M. F. GÉROMONT (2).**

Pensant que le bromure d'allyle renferme $CH^2 = CH - CH^2Br$ et que l'allyle ne renferme pas le groupe méthyle, l'auteur l'a soumis à l'action de l'acide bromhydrique dans l'espoir de former à volonté, ou simultanément, les deux bromures.

| | |
|---|---|
| $CH^3$ | $CH^2Br$ |
| I | I |
| CHBr | $CH^2$ |
| I | I |
| $CH^2Br$ | $CH^2Br$ |
| Bromure de propylène. | Bromure de triméthylène. |

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLVIII, p. 104. Avril 1871.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 548 (1871), n° 10.



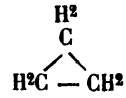
Digitized by Google

Ce fait, prévu d'après les expériences de M. Reboul, s'est réalisé. La combinaison a lieu en quelques minutes à 100°, lorsqu'on emploie l'acide bromhydrique en solution concentrée. Le produit, débarrassé d'acide bromhydrique, se partage à la distillation en deux portions bouillant à 140 et à 164°, de même composition. La première est le bromure de propylène ; la seconde, qui forme les 2/3 du produit, est du bromure de triméthylène qui, après plusieurs fractionnements, bout à 160-163° (non corrigé) sous une pression de 719 millim. Sa densité à 0° est égale à 2,0177.

Ces deux bromures se distinguent nettement par l'action de la potasse alcoolique, qui donne avec le premier de l'allylène, avec l'autre au contraire de l'éther éthylallylique.

Le bromure de triméthylène en outre, traité par l'acétate d'argent en présence d'acide acétique, donne l'éther acétique correspondant, qui bout à 203-205° sous une pression de 717 millim. et qui, saponifié par la baryte, fournit le glycol triméthylénique.

Ce dernier est un liquide épais, sucré, bouillant entre 208 et 218°; il constitue probablement l'alcool de l'acide éthylène-lactique ou malonique. L'auteur se réserve de poursuivre l'étude de ce glycol et de ses produits d'oxydation. Il espère en outre, par l'action du sodium sur le chlorure correspondant, arriver au triméthylène



**Préparation et propriétés des chlorures de propyle et de butyle, par MM. Is. PIERRE et PUCHOT (1).**

Le chlorure de propyle a été obtenu soit en distillant après repos la solution de gaz chlorhydrique dans l'alcool propylique (lequel en dissout 58 % de son poids environ), soit en faisant réagir avec précaution sur cet alcool le perchlorure de phosphore, fractionnant plusieurs fois le produit, et recueillant ce qui passe au-dessous de 75°. Ce dernier liquide, lavé à l'eau et séché au chlorure de calcium, distille presque tout entier à 46°,5. Sa densité est :

| | | |
|---|---|---|
| à | 0° | 0,9156 |
| à | 19,75 | 0,8918 |
| à | 39,00 | 0,8671 |

(1) *Comptes rendus*, t. LXXII, p. 832 (1871).

Digitized by Google

Le chlorure de butyle a été obtenu de la même manière; il bout à 69°. Sa densité est :

| | |
|---|---|
| à 0° | 0,8953 |
| à 27,8 | 0,8651 |
| à 59,0 | 0,8281 |

Le rapport des volumes spécifiques des deux alcools, pris à des températures également éloignées de leur point d'ébullition, est constant.

### Sur l'alcool butylique normal,
par MM. Ad. LIEBEN et A. ROSSI (1).

Dans ce travail d'ensemble, les auteurs entrent dans des considérations sur la production et la constitution des acides normaux, qu'il serait trop long de reproduire ici; ils décrivent ensuite l'aldéhyde butyrique normale, obtenue par la distillation d'un mélange de butyrate et de formiate de chaux; puis l'alcool butylique normal obtenu par l'action de l'amalgame de sodium sur cette aldéhyde. Nous avons déjà rendu compte de cette partie de leur travail (2), et nous nous bornerons à extraire du mémoire complet les données relatives aux dérivés de l'alcool butylique normal.

*Chlorure de butyle* $C^4H^9Cl$. L'alcool butylique normal refroidi absorbe les deux tiers de son poids d'acide chlorhydrique, sans se colorer s'il est sec et pur. On ajoute un peu d'acide chlorhydrique aqueux à cette solution, qu'on chauffe ensuite dans des tubes à 106° jusqu'à ce qu'il se soit formé deux couches. La couche supérieure est du chlorure de butyle. Ce produit, rectifié, forme un liquide limpide, insoluble dans l'eau, bouillant à 77°,6 sous une pression de $741^{mm},3$.

Densité à $0° = 0,9074$; à $20° = 0,8874$.

*Bromure de butyle* $C^4H^9Br$. Préparé comme le chlorure, en saturant l'alcool d'acide bromhydrique et chauffant à 80°, puis à 100°, il forme un liquide bouillant à 100°,4 sous une pression de $744^{mm}$.

Densité à $0° = 1,305$; à $20° = 1,2792$; à $40° = 1,2571$.

*Iodure de butyle* $C^4H^9I$. Liquide bouillant à 129°,6 sous une pression de $738^{mm},2$.

Densité à $0° = 1,643$; à $20° = 1,6136$; à $40° = 1,5894$.

*Ether éthyle-butylique et butylène.* L'action de la potasse alcoolique sur le bromure et l'iodure de butyle normaux présente un intérêt général, car elle donne naissance à une certaine quantité de *butylène*,

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLVIII, p. 137. Mai 1871.
(2) *Bulletin de la Société chimique*, t. XII, p. 468.

Digitized by Google

ce qui montre que les iodures des alcools normaux peuvent se dédoubler en $C^nH^{2n}$ et IH, comme les iodures des alcools secondaires. *Il n'y a, relativement à cette séparation du butylène, qu'une différence de stabilité entre les quatre alcools butyliques isomériques, et c'est l'alcool normal qui présente le plus de stabilité.*

Dans les expériences des auteurs, le bromure de butyle fut chauffé à 110° avec 1 1/2 fois la quantité théorique d'éthylate de sodium, encore imprégné d'alcool. Le produit principal était de l'éther butylique; mais il s'était formé en même temps un peu de butylène. Cet hydrocarbure s'obtient en plus grande quantité en chauffant 10 grammes d'iodure de butyle avec 5 grammes de potasse dissous dans 15 grammes d'alcool. On a obtenu ainsi 1 centimètre cube de butylène liquide et $3^{gr},5$ d'éther éthylebutylique. Si l'on considère que M. Butlerow a obtenu, en décomposant de même l'iodure butylique de fermentation, 80 à 90 % de la quantité théorique de butylène, on voit qu'il existe une différence évidente entre l'alcool normal, qui en fournit environ 30 %, et l'alcool de fermentation.

Une expérience faite de même avec l'iodure d'éthyle a fourni une petite quantité d'éthylène.

Le *butylène* ainsi obtenu s'unit facilement à l'acide iodhydrique, donnant un iodure qui bout de 115 à 120°, et qui réagit énergiquement sur l'acétate d'argent en donnant du butylène : c'était donc de l'iodure butylique secondaire. Le même fait a été constaté par M. Al. Saytzeff.

*L'éther étylebutylique* $C^4H^9O.C^2H^5$. Il bout à 91°,7 sous une pression de $742^{mm},7$.

Densité à 0° = 0,7694; à 20° = 0,7522; à 40° = 0,7367.

*Acétate de butyle* $C^4H^9.C^2H^3O^2$. Il bout à 125°,1 sous une pression de $740^{mm}$.

Densité à 0° = 0,900; à 20° = 0,8817; à 40° = 0,8659.

*Butyrate de butyle.* Il bout à 165°,5 sous une pression de $735^{mm},7$.

Densité à 0° = 0,8885; à 20° = 0,8717; à 40° = 0,8579.

*Cyanure de butyle.* Le chlorure, le bromure ou l'iodure de butyle furent chauffés à 110° avec du cyanure de potassium et de l'alcool à 85 centièmes. Le cyanure de butyle, ainsi obtenu, bout à 140°,4 sous une pression de $739^{mm},3$. Densité à 0° = 0,8164.

*Butylamine.* Du chlorure de butyle fut chauffé à 100-110° avec un excès de cyanate de potassium et avec de l'alcool à 85 cent. pendant plusieurs jours. Le produit de la réaction fut alors porté à l'ébullition avec de la potasse, au réfrigérant ascendant, fermé par une colonne

Digitized by Google

de mercure, puis on distilla en recueillant les vapeurs dans de l'acide chlorhydrique. La solution acide fournit par l'évaporation une masse saline qui, distillée avec la chaux, fournit la butylamine libre. Celle-ci est accompagnée de di- et de tributylamine. Le mélange des bases commence à bouillir à 76°, et le thermomètre s'élève jusqu'à 208°. On les sépare par distillation fractionnée. La butylamine bout à 75°,5 sous une pression de 740$^{mm}$; la dibutylamine, de 158 à 160°, et la tributylamine vers 208°.

La butylamine est un liquide limpide, à odeur ammoniacale, avide d'eau et fumant à l'air; elle attaque le liége et le caoutchouc. Elle se dissout en toute proportion dans l'eau, et sa solution précipite les sels métalliques; elle redissout les précipités de cuivre et d'argent. Son chloroplatinate forme des lamelles d'un jaune d'or, assez solubles dans l'eau bouillante et dans l'alcool.

Les auteurs terminent par des considérations sur l'alcool butylique normal et par des réflexions générales que nous avons déjà reproduites en partie (1).

### Sur les acides butyriques de diverses provenances, par M. C. GRUNZWEIG (2).

Il est parfaitement établi que l'acide butyrique qui se forme dans la fermentation des lactates est de l'acide normal, tandis que celui qui résulte de l'oxydation de l'alcool butylique de fermentation est de l'acide isobutylique.

L'auteur s'est assuré que l'acide butyrique contenu dans le beurre de vache est de l'acide normal.

M. Redtenbacher a rencontré l'acide butyrique dans le fruit du caroubier (*ceratonia siliqua*); l'auteur a reconnu que cet acide est de l'acide isobutyrique. Celui qui est obtenu par oxydation de la conicine (Blyth) est de l'acide normal.

### Recherches sur l'aldéhyde valérique, par M. Ad. SCHROEDER (3).

L'aldéhyde valérique avait été préparée par le procédé Parkinson; elle bouillait à 92°,5 sous une pression de 758$^{mm}$,2 (93°,6 à 93°,8 sous la pression normale, d'après H. Kopp). Densité à 12°,5 = 0,768.

*Action du chlore.* Lorsqu'on fait passer jusqu'à refus du chlore dans

(1) Voy. t. XII, p. 468, et t. XIV, p. 397.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLVIII, p. 117. Avril 1871.

(3) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 400 et 468 (1871), nos 7 et 8.

Digitized by Google

l'aldéhyde valérique, en chauffant finalement à 145°, et qu'on chasse ensuite l'excès de chlore libre par un courant d'acide carbonique, on obtient un produit brut qui donne à la rectification un liquide bouillant à 203-204°, et qui renferme $C^{10}H^{12}Cl^6O$ :

$$2C^5H^{10}O + 6Cl^2 = C^{10}H^{12}Cl^6O + H^2O + 6HCl.$$

On peut le regarder comme dérivant du composé $C^{10}H^{18}O$ que Fittig a obtenu par l'action de la chaux sur l'aldéhyde valérique, et qui se produit encore dans d'autres circonstances.

Ce composé $C^{10}H^{12}Cl^6O$ est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther, et ne se combine pas aux bisulfites. Il possède une odeur repoussante de bouc. Densité à 14° = 1,397. L'acide nitrique fumant le transforme en un dérivé nitré qui fournit une base lorsqu'on le réduit par le zinc et l'acide chlorhydrique. La soude alcoolique bouillante le décompose en donnant beaucoup de NaCl et une huile insoluble dans l'eau $C^{10}H^{10}Cl^4O$, à odeur de menthe, d'une densité de 1,272 à 14°.

Si le chlore agit pendant 24 heures sur 200 grammes d'aldéhyde valérique maintenue dans un mélange réfrigérant, on obtient un produit distillant de 120 à 215°, se partageant en produits déjà connus, de 180 à 215°, et en une portion passant de 120 à 140°, de laquelle on peut extraire un liquide bouillant à 134-135°, et qui renferme $C^5H^9ClO$. Densité de vapeur = 59,93 (densité théorique = 60,25).

Le composé $C^5H^9ClO$ est attaqué par l'alcool et par l'ammoniaque; l'eau ne le décompose pas; ce n'est donc pas du chlorure de valéryle. Il se combine aux bisulfites, et constitue donc de l'*aldéhyde valérique monochlorée*. Densité à 14° = 1,108. En remplaçant le chlore par de l'hydroxyle, de l'oxéthyle, de l'amidogène, ce corps doit fournir des isomères de l'acide valérianique, de l'éther valérianique et de la valéramide.

*Sulfovaléraldéhyde* et *séléniovaléraldéhyde*. L'hydrogène sulfuré n'agit sur l'aldéhyde valérique qu'en présence de l'eau, et la transforme alors en une bouillie cristalline; la combinaison produite renferme $C^5H^{10}S$. Densité de vapeur = 50,76 (densité théorique = 51,00); il n'y a donc pas polymérisation comme cela a lieu pour les aldéhydes méthylique et éthylique.

La *sulfovaléraldéhyde* est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther, d'où elle se dépose en cristaux asbestiformes, fusibles à 59°. Son odeur est fétide et persistante; chauffée, elle émet des vapeurs provoquant la toux. Elle se sublime inaltérée dans le vide.

La *séléniovaléraldéhyde* $C^5H^{10}Se$, obtenue de même, se dépose à l'état

Digitized by Google

d'une huile se concrétant par le froid. Elle est volatile avec la vapeur d'eau. Le mercure l'attaque à 30°, aussi n'a-t-on pas pu en prendre la densité de vapeur; on ne peut pas la faire recristalliser sans mettre du sélénium en liberté; elle se sublime en croûtes cristallines blanches, fusibles à 56°,5. Le gaz ammoniac sec la transforme en *séléniovaléraldine*.

*Valéraldine* $C^{15}H^{31}AzS^2$. Elle prend naissance par l'action du gaz ammoniac sec sur la sulfovaléraldéhyde; on enlève l'excès d'ammoniaque par un courant d'hydrogène, et l'on fait évaporer, sa solution éthérée dans le vide. Si la valéraldine reste alors à l'état oléagineux, le contact des poussières de l'air la fait solidifier. Elle fond à 41°, est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther. Elle ne distille pas sans altération sous la pression ordinaire, mais dans le vide on peut la sublimer.

*Carbovaléraldine.* La valéraldine ne se combine pas au sulfure de carbone. Si l'on agite un mélange de sulfure de carbone et d'aldéhyde valérique avec de l'ammoniaque aqueuse, il se sépare rapidement une masse cristalline de carbovaléraldine; celle-ci se forme aussi, mais plus lentement, par l'addition de $CS^2$ à une solution alcoolique de valéraldéhyde-ammonium,

La carbovaléraldine $C^{11}H^{22}Az^2S^2$ se forme d'après l'équation :

$$2C^5H^{10}O + 2AzH^3 + CS^2 = C^{11}H^{22}Az^2S^2 + 2H^2O.$$

Sa densité de vapeur a été trouvée égale à 60,08, tandis que la densité théorique est 123; il se produit donc une dissociation. La carbovaléraldine fond à 115°,5-117°; elle est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther, et cristallise en petits mamelons blancs. Elle se sublime dans le vide.

*Valéraldéhydammonium* $C^5H^9(AzH^4)O$. Sa densité de vapeur, prise à 160°, a été trouvée égale à 52,16 (densité théorique à 51,5). La combinaison cristallisée, renfermant $7H^2O$, a pour densité de vapeur 14,31, ce qui correspond à 16 volumes; si de ces 16 volumes on déduit les 14 volumes occupés par les 7 molécules d'eau, on trouve que dans cet hydrate le valéraldéhydammonium occupe son volume normal.

L'*aldéhydammonium acétique* occupe aussi 2 volumes entre 100 et 160°; mais si l'on prend sa densité à 185°, on la trouve égale à 27,77 au lieu de 30,5; il éprouve donc un commencement de dissociation à cette température.

Si l'on considère que ces combinaisons ont une constitution analogue à celle du sel ammoniac, on est conduit à penser que ce sel présente probablement une densité de vapeur normale à une tempé-

Digitized by Google

rature inférieure à 100°; l'appareil de M. Hofmann permettra peut-être d'éclaircir ce fait.

L'auteur termine en mentionnant une nouvelle méthode pour déterminer la quantité d'eau contenue dans les sels; cette méthode consiste à prendre la densité de vapeur de cette eau de cristallisation. Tous les sels perdent leur eau de cristallisation dans le vide, à une température élevée : le volume de la vapeur d'eau, la pression et la température suffisent pour déterminer la quantité d'eau contenue dans la substance. L'auteur a ainsi déterminé l'eau de cristallisation du carbonate de soude, de l'oxalate de potasse et de quelques autres sels, et trouvé des nombres concordant avec ceux fournis par la méthode ordinaire.

### Sur la basicité des acides gluconique et lactonique, par M. H. HLASIWETZ (1).

On transforme le gluconate de chaux monobasique en sel dibasique en ajoutant peu à peu du lait de chaux à une solution tiède moyennement étendue, aussi longtemps que l'hydrate de chaux tenu en suspension disparaît facilement par l'agitation. Si on filtre rapidement aussitôt qu'il existe un trouble persistant et qu'on chauffe la liqueur filtrée, le sel bibasique se dépose sous la forme d'une masse blanche épaisse, indistinctement cristalline. Sa composition est exprimée par $C^6H^{10}CaO^7$.

Le sel de baryte dibasique existe également et peut être préparé en faisant bouillir la solution du gluconate monobasique avec de l'eau de baryte; il se dépose sous forme de flocons blancs.

Les sels dibasiques de l'acide lactonique se produisent dans les mêmes circonstances que les gluconates correspondants.

Dans un écrit intitulé « Sur la constitution des hydrates de carbone » (2), M. Fittig, en partant de considérations théoriques, a admis que ces deux acides devaient être monobasiques; les faits relatés plus haut infirment, comme on le voit, ces considérations.

### Sur le même sujet, par M. R. FITTIG (3).

Les expériences de M. Hlasiwetz, faites en vue d'établir que les acides gluconique et lactonique sont bibasiques, sont interprétées d'une façon différente par l'auteur. Il continue à regarder ces acides comme

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLVIII, p. 253. Mai 1871.

(2) *Festschrift zur Feier des Geburtstages Sr. Mas. des Kœnigs von Wurtemberg, Tübingen* (1871).

(3) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLIX. Juillet 1871.

Digitized by Google

monobasiques; M. Hlasiwetz, se basant sur ce que les sels de calcium normaux de ces acides, traités par un lait de chaux, fournissent à l'ébullition des précipités ayant la composition $C^6H^{10}O^7Ca$ et $C^6H^8O^6Ca$, les a considérés comme étant bibasiques; l'auteur fait remarquer que l'acide carbonique décompose ces combinaisons, et que la glucose, la glycérine, la mannite, le sucre de canne, etc., qui forment des combinaisons salines du même genre tout aussi peu stables, ne sont pourtant plus des acides. Suivant lui, c'est la présence de l'hydrogène de l'hydroxyle combiné à CO dans un corps et jouissant de la propriété de s'échanger contre le métal d'un carbonate, qui communique à la combinaison le caractère acide; or, les acides gluconique et lactonique n'ayant chacun qu'un seul H de ce genre, il convient d'appeler monobasiques ces acides.

Les autres H qu'ils renferment, qui sont susceptibles de s'échanger contre du métal, ne sont pas combinés à CO.O et ne peuvent pas déplacer le métal d'un carbonate; s'ils pouvaient compter pour augmenter la basicité de l'acide il faudrait, pour être conséquent, considérer comme acides les alcools qui ont des H jouissant de la même propriété.

L'acide mannitique, un isomère de l'acide gluconique, est au contraire bien certainement bibasique, car, suivant les expériences de M. de Gorup-Besanez, il échange deux H contre du métal lorsqu'on le traite par un carbonate.

L'auteur ne pense pas que les considérations théoriques qu'il avait énoncées dans son premier travail soient infirmées pour le moment par les observations de M. Hlasiwetz.

### Recherches sur la constitution des dérivés de la benzine, par M. V. DE RICHTER (1).

La théorie actuelle des dérivés de la benzine repose sur la symétrie de constitution de la benzine, représentée par un hexagone régulier. L'existence de trois isomères pour tous les dérivés deux fois substitués de la benzine vient à l'appui de cette théorie, et c'est toujours à l'hexagone que l'on rapporte la position occupée par les groupes associés au noyau benzine. Mais on a souvent conclu avec trop de précipitation ; ainsi l'on admet presque comme démontré que les deux oxygènes de la quinone occupent des positions voisines, quoiqu'il n'existe pas de preuves à cet égard ; et M. Graebe ne l'a supposé que par des considérations géométriques.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 459 et 553 (1871), nos 8 et 10.

Digitized by Google

Les trois acides phtaliques sont les seules bases sur lesquelles s'appuie la détermination de la position chimique des groupes substitués de la benzine, et il faut toujours arriver à transformer les corps en l'un ou l'autre de ces acides pour fixer la série à laquelle ils appartiennent. Encore ce moyen peut-il induire en erreur, attendu qu'il peut y avoir une transposition moléculaire, et cela a lieu plus souvent qu'on ne le pense.

*Bibromobenzine.* M. V. Meyer ayant obtenu de l'acide térephtalique avec la bibromobenzine obtenue par bromuration directe, et fusible à 85°, en a conclu qu'elle appartient à la série *para*. Celle obtenue par l'action de $PBr^5$ sur le bromophénol, a fourni à M. Kœrner de l'acide oxybenzoïque; elle est donc de la série *ortho*. L'auteur n'admet pas la première explication, attendu que le chlorophénol correspondant fournit de la quinone.

De la bromonitrobenzine (par bromobenzine et $HAzO^2$) fusible à 125° donne, par réduction, de la bromamidobenzine cristallisable en octaèdres et fusible à 61-62°; son nitrate est en longues aiguilles. Cette amide fut transformée en perbromure diazoïque, et celui-ci, traité par l'alcool bouillant, fournit une bibromobenzine fusible à 89°, et ayant toutes les allures de celle préparée directement. Or la bromonitrobenzine chauffée avec de la potasse donne l'orthonitrophénol, fusible à 108° et susceptible de fournir de la quinone. La bibromobenzine obtenue par cette bromonitrobenzine appartient donc à la même série que la quinone; l'auteur admet que sa transformation en acide téréphtalique est due à une transposition moléculaire. Dans tous les cas, une seule transformation de ce genre n'est pas concluante, au moins ne peut-elle l'être que si l'on a opéré les transformations correspondantes sur les isomères. C'est pourquoi l'auteur a entrepris à ce point de vue l'étude des bromonitro- et des chloronitrobenzines isomériques. La base de ces recherches est l'action exercée par le cyanure de potassium.

$$C^6H^4.Br(AzO^2) + CAzK = C^6H^4.BrCAz + KAzO^2.$$

On chauffe le corps nitré avec 2 équivalents de CyK et de l'alcool, à 200°; il se sublime du carbonate d'ammoniaque, et le produit forme une bouillie épaisse. On fait bouillir avec de l'alcool et de la potasse aussi longtemps qu'il se dégage de l'ammoniaque, on ajoute de l'eau, on précipite par HCl, on redissout le précipité dans du carbonate d'ammoniaque et l'on décolore par le charbon. L'acide ainsi obtenu est purifié par plusieurs dissolutions et reprécipitations.

*Bromonitrobenzine.* Quand on nitrifie la bromobenzine, on obtient des

Digitized by Google

isomères fondant, l'un à 125°, l'autre à 36-39° (Huebner et Alsberg). La troisième bromonitrobenzine, fondant à 56°, a été obtenue par M. Griess en transformant la dinitrobenzine en composé diazoïque, etc.

Celle qui fond à 125° donne, par l'action de CyK à 180°, de l'*acide orthobromobenzoïque* fusible à 150-153° et donnant, par l'action de la potasse en fusion, de l'*acide ortho-oxybenzoïque* fusible à 190° et cristallisable en croûtes mamelonnées.

La bromonitrobenzine, fusible à 56°, fournit de même un acide qui est l'*acide métabromobenzoïque*, attendu que la potasse le transforme en *acide salicylique*. Cet acide bromé, qui s'obtient aussi à l'aide de l'acide anthranilique, sera décrit plus loin; il est caractérisé par la solubilité de son sel de baryum. Il paraît se former en même temps un peu d'acide parabromobenzoïque, dont le sel barytique est beaucoup moins soluble.

Enfin la bromonitrobenzine, fusible à 37°, ne donne que des traces d'acide orthobromé, mais point d'*acide parabromobenzoïque*. Le cyanure de potassium ne paraît donc pas réagir sur cette benzine bromonitrée.

L'auteur a répété les mêmes expériences avec les *chloronitrobenzines isomériques*. Par l'action de l'acide nitrique sur la chlorobenzine, il s'en forme deux, l'une cristallisable en longs prismes fusibles à 84°, l'autre liquide. La première se forme aussi en partant de la nitraniline (Griess), et par l'action de $PCl^5$ sur l'orthonitrophénol. La troisième chloronitrobenzine, fusible à 46°, a été obtenue par M. Griess en précipitant par le chlorure platinique et l'alcool la combinaison diazoïque dérivée de la paranitraniline, puis distillant le chloroplatinate avec de la soude et du chlorure de sodium.

La chloronitrobenzine fusible à 84° fournit, par l'action de CyK à 200°, de l'acide *orthochlorobenzoïque* fusible à 152°. Celle fondant à 46° fournit à 250-270° un acide sublimable, fusible à 132-134°, qui est de l'acide chlorosalylique. L'isomère liquide n'a pas été expérimenté.

La bromonitrobenzine fusible à 125° fournissant des dérivés *orthobenzoïques*, la quinone doit appartenir à la même série. De plus, la dinitrobenzine fournissant de la paranitraniline, et, par suite, les acides métabromé- et métachlorobenzoïque, les soi-disant dérivés *para* de la benzine et du phénol, la paraiodaniline et la résorcine, doivent appartenir à la série de l'acide salicylique. Il s'ensuit que la chloronitrobenzine liquide et la bromonitrobenzine fusible à 37-39°, le nitrophénol volatil et la pyrocatéchine appartiennent à la série *para*.

*Acide métabromobenzoïque*. Cet acide, obtenu par l'action du cyanure

Digitized by Google

de potassium sur la bromonitrobenzine fusible à 56°, s'obtient aussi par l'acide anthranilique. Lorsqu'on fait passer de l'acide azoteux dans la solution aqueuse du nitrate anthranilique, et qu'on ajoute de l'eau de brome, il se sépare des cristaux rouges et durs, assez solubles, de perbromure diazoïque. Ce corps est décomposé à une douce chaleur par de l'alcool à 90 cent., la solution évaporée et le résidu traité par la potasse alcoolique bouillante pour décomposer l'éther bromobenzoïque formé. On précipite ensuite l'acide par HCl, et on le purifie par plusieurs redissolutions et reprécipitations. Le sel barytique, très-soluble dans l'eau, cristallise en mamelons; le sel calcique est moins soluble et se dépose en croûtes cristallines renfermant :

$$(C^7H^4BrO^2)2Ca + 2H^2O.$$

Si dans la préparation de cet acide on *fait bouillir* le composé diazoïque avec l'alcool, il se forme de l'acide parabromobenzoïque, résultant évidemment d'une transposition moléculaire.

Le produit obtenu par la bromuration directe de l'acide benzoïque est un mélange d'acides *ortho-* et *métabromés*.

*Iodonitrobenzine*. Le dérivé diazoïque de paranitraniline donne avec IH une huile foncée qui, distillée avec de l'eau, fournit un composé fondant à 35-36° (34° d'après Griess), ce qui est une température très-basse, la bromonitrobenzine correspondante fondant à 56° et la chloronitrobenzine à 46°. L'iodonitrobenzine, chauffée à 200° avec de l'alcool et du CyK, fournit un acide précipitable par HCl et fusible à 267°; c'est donc de l'acide paraiodobenzoïque. La solution filtrée du sel barytique fournit un autre acide en abondance,

$$C^6H^4I\cdot CO^2H,$$

fusible à 155-156°, sublimable en fines aiguilles, et que la potasse fondante transforme en acide salicylique. C'est donc de l'*acide métaiodobenzoïque*, qui se forme aussi par l'acide anthranilique.

On fait passer de l'acide azoteux sur du nitrate anthranilique arrosé d'eau, puis on ajoute IH à la solution produite, on dissout le produit dans du carbonate d'ammoniaque et, après décoloration, on précipite l'acide par le sel ammoniac. La solution ammoniacale n'est pas précipitée par le chlorure de baryum; l'acide libre fond à 155°, et se sublime en aiguilles fusibles à 157°.

Le *méta-iodobenzoate de baryum* cristallise dans l'eau en aiguilles volumineuses

$$(C^7H^4IO^2)^2Ba + 6H^2O,$$

perdant toute leur eau au-dessus de l'acide sulfurique. Le *sel de cal-*

Digitized by Google

*cùm*, moins soluble, renferme $2H^2O$, après dessiccation sur l'acide sulfurique. On a donc pour les points de fusion des acides iodobenzoïques :

| Ortho. | Méta. | Para. |
|---|---|---|
| 172° (Koerner) | 157° | 267° |

*Constitution des éthers azoteux.* On envisage toujours les éthers azoteux et les corps nitrés comme deux classes de corps distinctes. M. Mendelejeff (1) a déjà développé des considérations tendant à établir que la différence que l'on remarque entre ces deux classes peut tenir à la nature des corps en combinaison avec $AzO^2$; que les azotites n'existent que dans la série grasse, et les corps nitrés dans la série aromatique. Les différences de réaction de $AzO^2$ sont du même ordre que celles du chlore dans les composés

$$C^2H^5Cl \text{ et } C^6H^5Cl.$$

L'auteur partage cette manière de voir et pense qu'elle est justifiée par l'action du cyanure de potassium sur les corps nitrés, action qui donne naissance à de l'azotite de potassium $KAzO^2$. Si l'on chauffe de l'azotite d'éthyle (nitréthane) avec CyK et de l'alcool, il se sépare de même de l'azotite de potassium; le produit traité par la potasse donne de l'ammoniaque, et si l'on sursature alors par un acide et qu'on épuise par l'éther, on obtient un acide à odeur butyrique, qui doit être l'acide propionique, mais que l'auteur n'a pas encore pu analyser. L'azotite d'amyle (nitropentane) se comporte de même.

Si les azotites et les corps nitrés ont la même constitution, il faut admettre que $AzO^2$ est lié au carbone par l'intermédiaire de l'azote, auquel tient aussi le potassium dans $KAzO^2$.

Reste à déterminer la constitution des composés nitrés proprement dits de la série grasse : le nitroforme, le nitroformène, la chloropicrine, sur lesquels la potasse ne réagit pas. Cette stabilité du groupe $AzO^2$ est la même que celle du chlore dans le chloroforme. Au reste, M. Basset a fait voir que l'éthylate de sodium agit sur la chloropicrine, en donnant de l'azotite de sodium et de l'orthocarbonate d'éthyle :

$$CAzO^2Cl^3 + 4C^2H^5.ONa = NaAzO^2 + C(O.C^2H^5)^4 + 3NaCl.$$

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. III, p. 990.

(2) *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. II, p. 360.

Digitized by Google

**Action du perbromure de phosphore sur l'azoxybenzide, par M. A. WERIGO (1).**

Dans le but de remplacer l'oxygène par du brome dans l'azoxybenzide, l'auteur a soumis ce corps à l'action du pentabromure de phosphore. Il faut opérer avec ménagement, en employant une solution éthérée. Il se sépare des cristaux jaunes qu'on lave au sulfure de carbone, et qui renferment

$$C^{12}H^{10}Az^2Br^3.$$

C'est un corps instable, perdant facilement du brome à l'air; le sulfure de carbone le décompose à chaud et le dissout; il en est de même de l'alcool.

Chauffés à 70°, les cristaux jaunes deviennent rouges, mais ils reprennent peu à peu leur première couleur; chauffés plus fort, ils se décomposent en fondant. Les cristaux jaunes deviennent peu à peu rouges lorsqu'on les laisse dans leurs premières eaux mères, ce qui paraît tenir à une perte de brome.

Le perchlorure de phosphore transforme facilement l'azoxybenzide en azobenzide; mais si l'on opère avec une solution éthérée, la réaction paraît se passer comme avec le perbromure.

**Formation des acides sulfoconjugués, par M. ARMSTRONG (2).**

M. Knapp, en faisant agir l'acide chlorhydrosulfurique sur la benzine, a obtenu, outre la sulfobenzide, de petites quantités d'acide phénylsulfureux. L'auteur a cherché à déterminer les conditions dans lesquelles l'un ou l'autre de ces corps prend naissance. La bromobenzine traitée par $SO^3HCl$ donne principalement de l'acide bromophénylsulfureux et il ne se forme que de petites quantités de bibromosulfobenzide $(C^6H^4Br)^2SO^2$. La réaction est donc bien différente de celle que produit la benzine. En traitant la nitrobenzine par $SO^3HCl$, l'auteur a obtenu de l'acide nitrophénylsulfureux en même temps qu'une matière goudronneuse noire, renfermant peut-être de la binitrobenzine. L'acide nitrophénylsulfureux a été transformé en un acide amidé que l'auteur ne pense pas être de l'acide sulfanilique, car il est beaucoup plus soluble dans l'eau, et cristallise différemment, avec une molécule d'eau, ce que fait aussi l'acide sulfanilique. M. Schmitt avait obtenu par l'action de l'acide sulfurique concentré, puis par réduction, un autre acide amidé isomère de l'acide sulfanilique et cris-

(1) *Zeitschrift für Chemie*, t. VI, p. 387 (1870), n° 13.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 356 (1871), n° 6.

Digitized by Google

tallisant avec 1 1/2 $H^2O$. Reste à savoir si cet acide est identique ou isomérique avec celui de l'auteur.

Le nitrophénol volatil donne avec $SO^3HCl$ de l'acide nitrophénol-sulfureux, ce qui n'a pas lieu avec la modification non volatile, ou bien l'acide formé se décompose par l'eau.

La naphtaline donne de l'acide naphtaline-sulfureux, mais pas de composé analogue à la sulfobenzide. L'acide sulfoconjugué formé peut être un mélange des modifications α et β.

L'auteur conclut en admettant que la formation d'un acide sulfoconjugué est la réaction normale de $SO^3HCl$; dans quelques circonstances seulement le chlore et l'hydroxyle enlèvent chacun un atome d'hydrogène au corps en réaction.

### Sur l'acide phénylsulfureux,

par **MM. M. ASCHER et V. MEYER** (1).

Dans ses recherches sur l'acide sulfanilique, M. Schmitt a obtenu autrefois (2) le composé diazoïque correspondant $C^6H^4\begin{cases}SO^3\\ \diagdown\\ Az=Az\end{cases}$ qui, par l'action de l'alcool sous pression, lui a fourni un acide phénylsulfureux $C^6H^4\begin{cases}SO^3\\ Az.Az\end{cases} + C^2H^6O = C^2H^4O + Az^2 + C^6H^5SO^3H$, qu'il a regardé comme isomérique avec l'acide phénylsulfureux ordinaire. Une semblable isomérie est en complet désaccord avec la théorie actuelle, quoiqu'elle ait pu ne pas paraître surprenante à l'époque où M. Schmitt a publié son travail. Les auteurs ont soumis l'acide de M. Schmitt à une nouvelle comparaison avec l'acide phénylsulfureux obtenu directement, et ont constaté la parfaite identité de ces deux acides. Ils ont comparé directement le sel potassique, le chlorure, l'amide et l'anilide.

Le *sel de potassium* $C^6H^5SO^3K$ se dépose de sa solution alcoolique saturée à chaud en flocons devenant peu à peu cristallins; la solution alcoolique froide l'abandonne par l'évaporation lente en fines aiguilles.

Le *chlorure* $C^6H^5SO^2Cl$ forme dans les deux cas une huile dense à peine attaquable par l'eau et fournissant l'*amide* par l'action du carbonate d'ammoniaque. Cette amide cristallise dans l'eau bouillante en aiguilles et dans l'alcool en lamelles. Elle fond à 147-148°, quelle que soit la provenance. La solubilité est également la même.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 323 (1871), n° 6.

(2) *Répertoire de Chimie pure*, t. IV, p. 187 (1862).

Digitized by Google

L'*anilide* $C^6H^5SO^2.AzHC^6H^5$, obtenue par l'action de l'aniline sur le chlorure, est soluble dans l'alcool et dans l'éther, insoluble dans l'eau ; elle forme de beaux cristaux prismatiques.

### Sur le chlorure bromophényle-sulfureux, par MM. H. HUEBNER et L. ALSBERG (1).

*Chlorure bromophénylsulfureux* $C^6H^4BrSO^2.Cl$. Le bromophénylsulfite de sodium sec fut chauffé avec $PCl^5$ jusqu'à liquéfaction complète; le produit refroidi fut lavé à l'eau et dissous dans l'éther. Ce chlorure cristallise en prismes brillants du type anorthique. Il fond à 75-76°.

*Sulfhydrate de bromophényle* $C^6H^4BrSH$. Il se forme aisément par réduction du chlorure précédent par l'étain et l'acide chlorhydrique; la liqueur se colore passagèrement en bleu. Le sulfhydrate de bromophényle, distillé avec la vapeur d'eau, se dissout dans l'alcool bouillant et s'en dépose en lamelles blanches. Il fond à 75°. Il donne avec l'acétate de plomb un précipité jaune et dense; avec le chlorure mercurique un précipité blanc, insoluble dans l'eau et dans l'alcool.

*Disulfure de bromophényle* $\begin{matrix}C^6H^4BrS\\C^6H^4BrS\end{matrix}$. Se forme spontanément à l'air par le sulfhydrate, auquel il ressemble; il est beaucoup moins soluble dans l'alcool et ne précipite pas l'acétate de plomb. Il fond à 93°5.

*Sulfhydrate de phényle* $C^6H^5SH$. Obtenu par l'action de l'amalgame de sodium sur le sulfhydrate bromé, il constitue un liquide très-réfringent, bouillant à 166-168°. Traité par l'iode, il se transforme en disulfure, cristallisable en aiguilles blanches et fusible à 60-61°. Le chlorure bromophénylsulfureux donne donc des produits identiques avec ceux dérivés du chlorure phénylsulfureux.

### Sur la dinitraniline, par M. W. RUDNEW (2).

M. Gottlieb a obtenu la dinitraniline en cristaux tabulaires jaunes, fusibles à 185°, en décomposant la dinitrocitraconanile par la potasse. D'un autre côté, M. Clemm l'a obtenue en prismes fusibles à 175°, en décomposant le bromodinitrobenzol par l'ammoniaque; M. Clemm suppose son produit isomérique avec celui de M. Gottlieb. C'est ce point que l'auteur a cherché à éclaircir.

*Dinitracétanilide* $C^6H^3(AzO^2)^2.AzH(C^2H^3O)$. On ajoute peu à peu 10 parties d'acétanilide à un mélange de 50 parties d'acide azotique

(1) *Zeitschrift für Chemie*, t. VI, p. 388 (1870), n° 13.

(2) *Zeitschrift für Chemie*, t. VII, p. 202 (1871), n° 7.

Digitized by Google

et 40 parties d'acide sulfurique; on précipite alors par de la neige, on lave à l'eau et à l'ammoniaque faible. La dinitracétanilide cristallise dans l'eau en longues aiguilles insolubles dans l'eau froide, solubles à chaud ainsi que dans l'alcool froid. Elle peut se sublimer en aiguilles incolores. Elle fond à 120° (la mononitracétanilide fond à 207°). La *dinitraniline* s'obtient en décomposant l'acétanilide précédente, en bouillie alcoolique, par la potasse, précipitant par l'eau et faisant cristalliser dans l'alcool. C'est une poudre cristalline jaune verdâtre, formée de petites tables rhomboïdales; elle est insoluble dans l'eau froide, très-peu soluble dans l'eau bouillante. L'alcool à 88 cent. en dissout à 18° 0,58 %. Elle fond à 175° et peut se sublimer en lamelles rhomboïdales irrégulières.

*Dinitrocitraconanile* $C^6H^3(AzO^2)^2.AzC^5H^4O^2$. On ajoute avec précaution 10 parties de citraconanile à 150 parties d'un mélange de 1 partie d'acide azotique fumant et de 2 parties d'acide sulfurique et précipitant par de la neige. Elle cristallise dans l'alcool bouillant en aiguilles incolores, fusibles à 120°. La dinitraniline qui en dérive est absolument identique à celle obtenue par la dinitracétanilide.

Il en est de même de celle obtenue par le procédé de M. Clemm.

*Dinitrobenzine.* L'acide azoteux n'agit pas sur la dinitrobenzine arrosée d'acide azotique ou d'alcool. Mais si on la traite par de l'alcool qu'on a saturé d'acide azoteux et qu'on chauffe, il se produit une effervescence et l'on obtient une solution claire. En évaporant à cristallisation, précipitant par l'eau et faisant recristalliser dans l'eau bouillante, on obtient de longues aiguilles presque incolores, très-peu solubles dans l'eau froide, solubles dans l'alcool, surtout à chaud, fusibles à 87° et sublimables.

**Sur l'acide α-bromocrésyle-sulfureux et sur l'acide α-crésyle-sulfureux, par MM. H. HUEBNER et N.-M. TERRY (1).**

Le bromotoluène solide, parfaitement purifié, fond à 28-29° et bout à 185°; sa densité à 30° est égale à 1,3999. L'acide sulfoconjugué qui en dérive, et dont le sel calcique $(C^6H^3CH^3BrSO^2O)^2Ca + 4H^2O$ cristallise en longues aiguilles rhomboïdales (?), et ne s'altère pas lorsqu'on le chauffe de 150 à 210° car il fournit après cela la même amide qu'avant d'avoir été chauffé. On obtient l'acide à l'état de liberté en décomposant son sel de cuivre. Son *amide* $C^6H^3.CH^3.BrSO^2.AzH^2$ forme de longues aiguilles incolores, fusibles à 260-267°.

L'acide crésyle-sulfureux $C^6H^4.CH^3.SO^2OH$, obtenu par l'action de

(1) *Zeitschrift für Chiemie*, t. VII, p. 232 (1871), n° 8.



Digitized by Google

l'amalgame de sodium sur l'acide bromé forme une masse cristalline déliquescente. Son sel de plomb $(C^6H^4CH^3SO^2O)^2Pb + 4H^2O$ s'obtient en aiguilles incolores; le sel de baryum est en cristaux monocliniques et le sel de calcium en aiguilles; ces deux sels renferment $H^2O$. Le sel potassique $C^6H^4.CH^3.SO^2OK + H^2O$ forme des tables monocliniques. Enfin, l'*amide* est en prismes monocliniques incolores, fusibles à 152-153°.

Les auteurs soumettent cet acide à l'oxydation pour démontrer que le groupe $SO^2OH$ est attaché au noyau benzine.

### Sur les acides sulfoconjugués du toluène bromé et sur les sulfhydrates qui en dérivent,

par **MM. H. HUEBENER et J. POST** (1).

Dans la préparation du bromocrésylsulfite de baryum par le bromotoluène solide, il se sépare d'abord des cristaux durs, peu solubles, puis des lamelles déliées plus solubles, et les eaux mères fournissent enfin des cristaux volumineux qu'on peut facilement isoler et faire recristalliser. Ces trois sels donnent naissance à trois séries de bromocrésylsulfites que les auteurs désignent par les lettres α, β et γ.

*α-Bromocrésylsulfite de baryum* $(C^6H^3.CH^3.Br^2.SO^2O)^2Ba$. Tables hexagonales réunies en groupes durs et compactes.

*Sel de plomb* α $(C^6H^3.CH^3.BrSO^3)^2Pb + 3H^2O$. Belles aiguilles blanches et fusibles.

Le *sel de calcium* α, qui renferme 2 1/2 molécules d'eau, se dépose en lamelles (tables quadrangulaires) ou en cristaux compactes réfléchissant fortement la lumière.

Le *sel de magnésium* $\alpha 2(C^6H^3.CH^3.Br.SO^3)^2Mg + 17H^2O$ est en faisceaux d'aiguilles flexibles, apparaissant sous le microscope en prismes quadrangulaires.

Le *sel de strontium* α renferme $H^2O$, et ressemble au sel barytique, dont il possède la solubilité.

*Sel de cuivre* α. Grandes tables fragiles, d'un bleu clair, renfermant $7H^2O$.

*β-Bromocrésylsulfite de baryum* $(C^6H^3.CH^2.Br.SO^3)^2Ba + 2H^2O$. Grandes lames rhomboïdales, flexibles et transparentes, beaucoup plus solubles que le sel α.

Le *sel de plomb* β cristallise avec $2H^2O$ en longues aiguilles brillantes.

Le *sel de calcium* β, beaucoup plus soluble que les deux sels précédents, cristallise en tables hexagonales microscopiques.

*γ-Bromocrésylsulfite de baryum* $(C^6H^3.CH^3.BrSO^3)^2Ba + 7H^2O$. Tables

(1) *Zeitschrift für Chemie*, t. VI, p. 390 (1870), n° 13.

Digitized by Google

rhomboïdales dures, devenant rapidement opaques et mates, surtout à la lumière.

Le *sel de plomb* γ se dépose de sa solution concentrée en petits cristaux transparents, ressemblant au sel ammoniac et renfermant $H^2O$.

Les acides libres de ces sels sont déliquescents et se décomposent vers 100°.

*Sulfhydrate de crésyle provenant de l'acide α-crésylsulfureux,*

$C^6H^4.CH^3.SH$.

Le crésylsulfite de sodium α a été transformé en chlorure crésylsulfureux par l'action de $PCl^5$, puis ce chlorure distillé avec de l'étain et de l'acide chlorhydrique. Le mercaptan bromocrésylique, ainsi obtenu, était liquide et bouillait à 245°. Le brome lui a été enlevé par l'action de l'amalgame de sodium sur sa solution alcoolique. Celle-ci, après la réduction, fut distillée pour enlever l'alcool, et le résidu distillé avec la vapeur d'eau. Le *sulfhydrate de crésyle* distille alors et se concrète en lamelles brillantes, fusibles à 15° et bouillant à 188°. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et paraît être assez altérable à l'air. Il fournit un mercaptide de plomb $(C^6H^4.CH^3.S)^2Pb$, d'un jaune orange, facilement oxydable.

*Sulfhydrate de crésyle* β. Ce sulfhydrate, préparé comme le précédent, en partant du β-bromocrésylsulfite de baryum est encore liquide à — 10° et bout entre 188 et 190° comme le précédent.

**Action du sodium sur les deux monobromotoluènes isomériques, par M. W. LOUGUININE (1).**

L'auteur avait entrepris l'étude des deux ditolyles qui doivent prendre naissance par l'action du sodium sur les deux toluènes monobromés lorsqu'a paru le travail de M. Zincke sur le même sujet (2). Il se borne donc à faire connaître les résultats auxquels il est arrivé jusqu'à présent, d'autant plus qu'ils ont trait à l'action du sodium sur le bromotoluène liquide que M. Zincke n'a pas encore étudié.

Pour le bromotoluène solide les résultats ont été sensiblement les mêmes que ceux qu'a obtenus M. Zincke. La solution éthérée étant attaquée trop vivement par le sodium, l'auteur a employé une solution dans le pétrole léger, bouillant de 60 à 100°. Il a obtenu ainsi beaucoup de toluène régénéré et des cristaux fusibles à 117-119°, qu'il avait d'abord pris pour du stilbène, mais qui, d'après M. Zincke, sont du

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 514 (1871), n° 9.
(2) *Bulletin de la Société chimique*, t. XV, p. 265.

Digitized by Google

ditolyle solide. Ces cristaux étaient accompagnés d'une huile aromatique passant à la rectification de 277 à 282° et renfermant $C^{14}H^{14}$; c'était donc du ditolyle liquide. Le rendement de ces produits est peu considérable.

Le bromotoluène liquide fut obtenu en faisant cristalliser 7 à 8 fois le mélange des deux bromotoluènes bouillant de 182 à 183° et séparant les cristaux par expression. La partie liquide, après ce traitement, bouillait entre 180°,5 et 181°. Elle fut dissoute dans son poids de pétrole léger et mis en présence de fragments de sodium, à la température de 50° environ; à la température ordinaire, l'action est à peine sensible. Il se dégage des bulles de gaz et la réaction est terminée après 6 jours. Les produits sont : du toluène régénéré, une huile bouillant au delà de 200° et un résidu solide. L'huile laisse déposer une petite quantité de cristaux qui proviennent sans doute d'un peu de bromotoluène solide existant encore dans le bromotoluène liquide. La majeure partie de l'huile aromatique distillait entre 272 et 277°, ainsi un peu plus bas que le ditolyle liquide formé en même temps que le ditolyle solide; néanmoins il doit constituer le ditolyle liquide.

Le bromotoluène solide étant attaqué beaucoup plus facilement par le sodium que l'isomère liquide, on peut utiliser cette différence pour priver entièrement ce dernier de bromotoluène solide. On dissout le mélange dans trois fois son poids de pétrole léger, et on y ajoute le quart du poids de sodium en répétant cette opération jusqu'à ce que le sodium reste inaltéré à la température ordinaire. Le bromotoluène liquide, ainsi purifié, bout à 180,5-181°.

### Sur les dibromotoluènes isomériques,
par **M. E. WROBLEWZKY** (1).

Lorsque, dans la dibromotoluidine obtenue par l'action du brome sur la métatoluidine, on remplace le groupe $AzH^2$ par de l'hydrogène, il se forme un dibromotoluène isomérique avec ceux décrits antérieurement par l'auteur (2).

*Dibromotoluène* $C^7H^6Br^2$. On sature à froid de l'alcool par de l'acide nitreux, puis on y ajoute la dibromotoluidine. Il se forme de l'aldéhyde et la quantité à peu près théorique de dibromotoluène. Celui-ci cristallise en belles aiguilles, assez peu solubles dans l'alcool, bouillant à 239° et fusibles à 42°,5. Son dérivé mononitré cristallise en aiguilles fusibles à 59°.

(1) *Zeitschrift für Chemie*, t. VII, p. 209 (1871), n° 7.

(2) Voy. *Bulletin de la Soc. chimique*, t. XIII, p. 66, et t. XV, p. 251.

Digitized by Google

En traitant de même la dibromotoluidine produite par l'action du brome sur la paratoluidine, on obtient un autre *dibromotoluène* facilement soluble dans l'alcool, cristallisé en belles aiguilles fusibles à 60°, distillant à 241° et donnant un dérivé nitré fusible à 124°. Il peut exister six dibromotoluènes isomériques résultant simplement de substitutions dans le noyau. On en connaît actuellement cinq. Ce sont :

*a*) 1. 2. 4 ; — *b*) 1. 3. 4 ; — *c*) 1. 2. 3 ; — *d*) 1. 2. 5 ; — *e*) 1. 2. 6 ; — *f*) 1. 3. 5.

Le premier est dérivé du perbromure d'orthobromoparatoluidine ; le second est celui décrit par M. Fittig. Par bromuration de l'orthobromotoluène ou par décomposition du perbromure d'orthobromométatoluidine, on obtient la forme *c*) ou *d*). Celui dérivé, comme on l'a vu plus haut, de la dibromo-métatoluidine est constitué d'après *c*), *d*) ou *e*). Le cinquième est celui qui dérive de la dibromo-paratoluidine. Le sixième enfin est encore inconnu.

**Sur quelques transformations des bromotoluidines isomériques, par M. E. WROBLEWSKY (1).**

L'auteur a décrit dans une note précédente la chlorotoluidine obtenue par chloruration de la paratoluidine. En décomposant par l'alcool le dérivé diazoïque de cette base, on obtient l'*orthochlorotoluène*. Le parachlorotoluène a fourni deux isomères chloronitrés et deux chlorotoluidines isomériques dont les dérivés diazoïques forment, par l'action de l'alcool, 2 méthylchloro-phénétols. La bromotoluidine se comporte de même. Lorsqu'on décompose l'orthobromo-métatoluidine par l'alcool, on obtient un *bromocrésylol*, cristallisable en aiguilles et fusible à 88°,5.

Le dérivé diazoïque de l'*o.bromo-p.toluidine* donne naissance à l'orthobromotoluol, qui fournit par oxydation de l'acide *o.bromobenzoïque* fusible à 153°, mais pas traces d'un crésylol.

L'*orthobromo-métaiodotoluène* $C^7H^6Br_oI_m$ se produit lorsqu'on décompose par l'acide iodhydrique le dérivé diazoïque de l'o.bromo-m.toluidine. Il est liquide, ne se concrète pas à — 20°, bout à 260°. Densité à 18° = 2,139. Son dérivé nitré, $C^7H^5(AzO^2)Br_oI_m$, fusible à 86°, se sépare en prismes de sa solution alcoolique.

**Sur la monobenzylurée, par M. CANNIZZARO (2).**

La monobenzylurée, qui se forme en même temps que la dibenzylurée dans l'action du cyanate de potasse sur le chlorure de benzyle,

(1) *Zeitschrift für Chemie*, t. VII, p. 210 (1871), n° 7.

(2) *Gazetta Chimica Italiana*, t. I, p. 41. — *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 412 (1871), n° 7.

Digitized by Google

cristallise en longues aiguilles blanches, solubles dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther, fusibles à 147-147°,5. Chauffée à 200°, elle donne de l'ammoniaque et un sublimé de dibenzylurée. Il est du reste aisé de préparer ces urées benzyliques en chauffant du chlorure de benzyle avec de l'urée et de l'alcool; par l'addition d'eau, on sépare la monobenzylurée, qui s'y dissout, tandis que la dibenzylurée y est insoluble.

### Sur le carbamate de benzyle, par MM. CAMPISI et AMATO (1).

Les auteurs ont cherché à utiliser la méthode de préparation du carbamate d'éthyle de M. Bunte pour préparer le carbamate de benzyle. Le nitrate d'urée, chauffé avec de l'alcool benzylique à 100°, donne de l'urée dibenzylique et de l'aldéhyde benzoïque, tandis qu'à 130-140°, il se forme du carbamate de benzyle, en même temps qu'un corps fusible à 151-152°,5, non encore étudié.

### Transformation de l'acide bromo-benzoïque en acide isophtalique, par MM. E. ADER et V. MEYER (2).

M. V. Meyer a transformé l'acide sulfobenzoïque en acide isophtalique (3). Les conclusions qu'il a tirées de cette réaction avaient besoin du contrôle de nouvelles expériences. Différentes tentatives faites pour transformer l'acide salicylique en acide pthalique, ou l'acide oxybenzoïque en acide isophtalique, restèrent sans résultat. On n'a pas pu, par la méthode de M. Hofmann, remplacer par du carboxyle le groupe $AzH^2$ de l'acide amidobenzoïque. On n'a pas mieux réussi à transformer l'acide chlorosalylique en acide dicarboné. On a essayé aussi en vain de transformer le bromobenzoate de méthyle par la méthode de M. Fittig : action du sodium en présence de l'iodure de méthyle.

Le *bromobenzoate de méthyle* cristallise dans l'alcool en belles tables, dures et transparentes, fusibles à 31-32°.

Les auteurs ont alors essayé de faire agir le formiate de soude sur l'acide bromobenzoïque, et ils ont obtenu ainsi de *l'acide isophtalique*. Cette formation démontre la position 1 et 3 des chaînes latérales dans les dérivés benzoïques de la série dite *ortho*. On fond du monobromobenzoate de potassium avec son poids de formiate de sodium, en n'opé-

(1) *Gazetta Chimica Italiana*, t. I, p. 39. — *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 412 (1871), n° 7.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 259 (1871), n° 5.

(3) *Bulletin de la Société chimique*, t. XIV, p. 321.

Digitized by Google

rant pas par grandes quantités à la fois; on reprend le produit fondu par l'eau, on acidule d'acide chlorhydrique et on agite avec de l'éther. L'acide isophtalique, purifié par ébullition avec de l'eau, pour le séparer de l'acide benzoïque qui l'accompagne, et par transformation en sel barytique, fond au-dessus de 300°, se sublime sans altération; il est soluble dans l'eau bouillante d'où il se dépose en flocons blancs formés d'aiguilles microscopiques. L'identité a été établie aussi par l'analyse et par l'étude des sels de baryum et d'argent. Il n'y a pas d'acides phtalique et téréphtalique formés en même temps.

L'acide isophtalique dérivé de l'isoxylène cristallise dans l'eau en longues aiguilles, tandis que celui dérivé de l'acide benzoïque se dépose en flocons cristallins. Pour lever tous les doutes, on l'a transformé en éther méthylique qui s'est trouvé parfaitement identique avec l'isophtalate de méthyle dérivé par M. Baeyer de l'acide mellitique; il était en longues aiguilles fusibles à 64-65°.

### Sur les acides bromo- et dibromobenzoïque, par M. Ed. ANGERSTEIN. (1).

*Action du brome sur le benzoate d'argent.* D'après M. Peligot, l'acide bromobenzoïque qui prend naissance dans cette réaction fond vers 100°. Si l'on considère que les acides bromo- et parabromobenzoïque fondent beaucoup plus haut, à 153 et 251°, on arrive à penser que l'acide de M. Peligot est l'acide bromosalylique. Cet acide, d'après M. Kekulé, donne de l'acide salicylique par l'action de la potasse en fusion. Or, dans aucun cas l'acide benzoïque ne donne de dérivés méta par une substitution directe à l'hydrogène. L'acide de M. Peligot avait donc besoin d'être soumis à de nouvelles recherches.

Du benzoate d'argent sec fut soumis, au soleil, à l'action des vapeurs de brome. L'acide bromé formé fut séparé du bromure d'argent par dissolution dans l'éther. L'acide restant après évaporation de l'éther renferme en général de l'acide benzoïque, provenant de l'humidité condensée par le benzoate d'argent. C'est la présence de cet acide benzoïque qui a fourni à M. Peligot un point de fusion beaucoup trop bas. On sépare facilement cet acide benzoïque par une ébullition prolongée avec l'eau qui l'entraîne facilement. L'acide bromobenzoïque, privé ainsi d'acide benzoïque, fut transformé en sel barytique et celui-ci fut de nouveau décomposé par un acide. Cet acide bromobenzoïque fond à 152° comme celui obtenu par bromuration directe de l'acide

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLVIII, p. 1. Avril 1871.

Digitized by Google

benzoïque. Il renferme exactement $C^7H^5BrO^2$. Le sel barytique, qui est en petites aiguilles incolores, renferme $4H^2O$. L'acide nitrique le transforme en *acide β-bromonitrobenzoïque*, fusible à 139-140°.

L'*acide bromonitrobenzoïque* β ne fournit par réduction que de *l'acide méta-amidobenzoïque*.

*Acide dibromobenzoïque* $C^6H^3Br^2.COOH$. L'auteur traite 5 grammes d'acide benzoïque par 13gr,1 de brome, en présence de l'eau, vers 200° dans des tubes scellés. La réaction terminée, il décante la partie aqueuse et purifie l'acide dibromé formé, en le transformant en sel barytique. Quant au liquide aqueux, il renferme un peu d'acide dibromé dissous et de bromanile. Le dibromobenzoate de baryum est difficile à séparer des mono- et tribromobenzoates. On y arrive pourtant par cristallisations fractionnées, mais il faut opérer sur une quantité assez considérable de sel. Les premiers cristaux sont du tribromobenzoate de baryum; ceux qui se déposent ensuite sont le dibromobenzoate.

L'acide dibromobenzoïque $C^7H^4Br^2O^2$ séparé de son sel de baryum par un acide, est en petites aiguilles fusibles à 223-227° et sublimables. Il est peu soluble dans l'eau froide, soluble dans l'alcool et dans l'éther, qui l'abandonnent en fines aiguilles groupées en faisceaux. Il n'est pas volatil avec la vapeur d'eau.

*Dibromobenzoate de baryum* $(C^6H^3Br^2COO)^2Ba + 2H^2O$. Courtes aiguilles transparentes, peu solubles dans l'eau.

Le *sel de sodium* est assez soluble et cristallise mal. Le *sel de cuivre* forme un précipité vert pâle. Le *sel calcique* cristallise en lamelles brillantes. Le sel d'argent est un précipité blanc.

Il ne se forme pas d'acide dibromobenzoïque par l'action du brome sur le bromobenzoate d'argent.

*Acide dibromonitrobenzoïque* $C^6H^2Br^2(AzO^2).COOH$. L'acide dibromobenzoïque ne se transforme en acide nitré que sous l'influence de la chaleur (pour l'acide monobromobenzoïque, il faut au contraire refroidir son mélange avec l'acide nitrique). On chasse l'excès d'acide nitrique au bain-marie, et on dissout le résidu dans le carbonate de soude. Le dibromonitrobenzoate de sodium cristallise très-bien, et s'il est mélangé d'acides mono- et dibromés, c'est lui qui constitue la cristallisation moyenne. L'*acide dibromonitrobenzoïque*, séparé de son sel de sodium, est peu soluble dans l'eau, dans laquelle il cristallise en aiguilles blanches. Il n'est pas volatil sans décomposition.

Le *sel de sodium* $C^6H^2Br^2(AzO^2)COONa + 3H^2O$ se sépare de ses solutions concentrées en grandes lames brillantes, et de ses solutions éten-

Digitized by Google

dues en longues aiguilles. Quand on le chauffe, il fuse et laisse un charbon volumineux.

Le *sel de baryum* $(C^6H^2Br^2(AzO^2)COO)^2Ba + 2H^2O$ est en fines aiguilles. Le *sel d'argent* est peu soluble et se sépare en flocons blancs. Le *sel trontique* cristallise en aiguilles déliées et soyeuses. Les *sels de cuivre* et *de plomb* forment des précipités insolubles.

*Acide dibromamidobenzoïque* $C^6H^2Br^2(AzH^2)COOH$. Il se forme par l'action de l'étain et de l'acide chlorhydrique bouillant sur le sel précédent et se sépare par le refroidissement. Il cristallise dans l'eau bouillante en flocons cristallins blancs. L'alcool aqueux bouillant le dissout facilement et l'abandonne en aiguilles. Il fond à 196° et n'est pas volatil sans décomposition.

Le liquide d'où s'est séparé primitivement l'acide dibromamidobenzoïque renferme de l'acide métamidobenzoïque qu'on précipite facilement à l'état de sel de cuivre, après avoir neutralisé la liqueur par du carbonate de soude. Cet acide métamidobenzoïque cristallise en longues aiguilles incolores, fusibles à 140-143°.

### Sur les acides iodobenzoïques isomériques, par M. P. GRIESS (1).

Dans son mémoire sur les dérivés de la benzine (2), M. Richter annonçait qu'il se proposait de préparer l'acide iodosalylique, non encore étudié. L'auteur a déjà obtenu cet acide, il y a cinq ans, par l'action de l'acide iodhydrique sur le sulfate d'acide diazosalylique (dérivé de l'acide anthranilique). Il cristallise en longues aiguilles blanches, sublimables, peu solubles dans l'eau bouillante, facilement solubles dans l'alcool et dans l'éther. Il fond à 152°. Quant à l'acide iodobenzoïque, obtenu par l'action de l'acide iodhydrique sur l'acide diazoamidobenzoïque, il fond à 185°.

L'auteur rappelle qu'à la même époque, il a obtenu l'acide iododracylique par l'acide diazodracylique. Cet acide iodé (acide paraiodobenzoïque) a également été obtenu par M. Koerner, en 1867, par l'oxydation de l'iodotoluène.

### Sur l'acide parasulfobenzoïque, par M. Ira. REMSEN (3).

Le sulfobenzoate de potassium donnant toujours, par l'action de la potasse fondue, un mélange d'acides oxy- et paroxybenzoïque (4), l'au-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 521 (1871), n° 9.
(2) *Bulletin de la Société chimique*, t. XVI, p. 121.
(3) *Zeitschrift für Chemie*, t. VII, p. 199 (1871), n° 7.
(4) *Bulletin de la Société chimique*, t. XV, p. 256.

Digitized by Google

teur en a conclu que le sulfobenzoate brut renferme deux sels isomériques. En effet, si on le transforme en sel barytique acide, on obtient d'abord de belles aiguilles ne présentant aucune analogie avec le sulfobenzoate acide de baryum et renfermant, comme celui-ci :

$$(C^{14}H^{10}S^{2}O^{10})\,Ba + 3H^{2}O.$$

Leur forme ne se modifie pas lorsqu'on les fait recristalliser. Les eaux mères de ces aiguilles fournissent les cristaux monocliniques du sulfobenzoate acide de baryum. Le premier sel, retransformé en sel potassique, donne, par l'action de la potasse, uniquement de l'*acide paroxybenzoïque*. C'est pourquoi l'auteur donne à l'acide de ce sel le nom d'*acide parasulfobenzoïque*. Quant au sel déposé dans les eaux mères, il fournit, comme produit *unique*, de l'acide oxybenzoïque.

Le *parasulfobenzoate acide de baryum* est peu soluble dans l'eau bouillante, à peu près insoluble à froid, et cristallise en aiguilles aplaties. Le *sel de potassium neutre* est aisément soluble dans l'eau et cristallise en aiguilles.

### Notice préalable sur les dérivés amidés de l'orcine, par M. J. STENHOUSE (1).

L'acide trinitro-orcinique traité par les réducteurs donne des dérivés amidés. La trinitro-orcine traitée par l'amalgame de sodium brunit d'abord, puis devient incolore. On obtient la triamido-orcine

$$C^{7}H^{5}(AzH^{2})^{3}O^{2};$$

il y a vraisemblablement des produits intermédiaires.

La triamido-orcine en solution alcaline s'oxyde rapidement à l'air et donne une liqueur magnifiquement colorée en bleu par l'amido-diamido-orcine $C^{7}H^{5}(AzH^{2})(AzH)^{2}O^{2}$. Le sulfate de cette base est peu soluble dans l'eau, il cristallise en paillettes d'un pourpre foncé. On l'obtient en ajoutant de l'acide sulfurique à la liqueur alcaline bleue. Le nitrate et l'oxalate ressemblent au sulfate, mais le nitrate est plus soluble. Le chlorhydrate est beaucoup plus soluble que le sulfate et se présente en aiguilles brunes et soyeuses. Le picrate forme des aiguilles ou des lames vertes à reflets irisés très-peu solubles. La base elle-même qu'on obtient en précipitant le chlorhydrate par l'ammoniaque, ou en neutralisant exactement la liqueur alcaline bleue, cristallise en aiguilles vertes, opaques et irisées, peu solubles dans l'ammoniaque faible, solubles dans la soude caustique, en donnant une belle couleur bleue qui disparaît lorsqu'on fait bouillir; il se dégage alors de l'ammoniaque.

(1) *Chemical News*, t. XXIII, p. 292.

Digitized by Google

## Sur les éthers galliques,
par MM. Fr. ERNST et C. ZWENGER (1).

Les éthers galliques ont jusqu'à présent, disent les auteurs, passé inaperçus à cause de leur analogie avec l'acide gallique lui-même (2). Pour les obtenir, on dissout l'acide gallique dans l'alcool correspondant et l'on y fait passer un courant de gaz chlorhydrique sec, après quoi l'on évapore à siccité; il est même bon de chauffer le résidu jusqu'à fusion. En reprenant par l'eau bouillante, on dissout l'éther formé, qui cristallise ensuite par le refroidissement.

Ces éthers renferment $C^6H^2\begin{cases}(OH)^3\\CO.OR\end{cases}$ ; ils sont en réalité acides et se rapprochent sous ce rapport du salicylate de méthyle.

*Gallate d'éthyle*, $C^6H^2\begin{cases}(OH)^3\\COOC^2H^5\end{cases} + 1/2H^2O$. Il cristallise de sa solution aqueuse en prismes rhomboïdaux jaunâtres, à faces terminales obliques. Ils fondent à 90° dans leur eau de cristallisation; mais séchés lentement, ils perdent leur eau sans fondre. Cet éther est peu soluble dans l'eau froide, facilement soluble dans l'alcool et dans l'éther. Ses solutions sont acides et amères. Il cristallise de sa solution chloroformique en longues aiguilles soyeuses et anhydres.

Les alcalis décomposent à froid l'éther gallique et produisent à chaud les mêmes réactions que sur l'acide gallique. Les carbonates alcalins sont décomposés avec effervescence et produisent au contact de l'air une décomposition particulière.

Les solutions d'éther gallique donnent avec la plupart des solutions métalliques des précipités qui ne paraissent pas avoir une composition constante. Celui de plomb est jaunâtre, il renferme 55 à 60 0/0 de plomb; ce précipité cristallise dans l'acide acétique, mais une partie de ce dernier reste combiné et les cristaux renferment 42,8 à 45,8 de plomb. Le précipité zincique est blanc et se colore par la dessiccation. Le précipité cuivrique est rouge-brun. Les sels ferreux produisent une coloration violette qui devient bleue à l'air; les sels ferriques donnent immédiatement une coloration bleue. Les sels d'argent et d'or sont réduits.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLIX, p. 27. Juillet 1871.

(2) Si les auteurs avaient consulté le *Jahresbericht* de 1864, ils n'ignoreraient pas que l'éther monogallique a été déjà obtenu par M. Grimaux, par le procédé qu'ils décrivent. Voir *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. II, p. 94.
E. W.

Digitized by Google

Lorsqu'on ajoute un léger excès de bicarbonate de soude à une solution aqueuse chaude d'éther gallique, il se sépare après peu de temps de petits cristaux durs et jaunâtres. Par l'ébulition de la solution incolore, celle-ci jaunit, par suite d'une oxydation, et laisse déposer un précipité soyeux, d'un jaune citron. Les premiers cristaux renferment $C^7H^4Na(C^2H^5)O^5 + C^7H^5(C^2H^5)O^5$; ils ont une réaction légèrement alcaline. Chauffés entre deux verres de montre, ils donnent un sublimé d'éther gallique, tandis que la combinaison sodique qui reste est décomposée. Les cristaux, traités par l'acide chlorhydrique reproduisent l'éther gallique; leur solution donne avec les sels métalliques des combinaisons mal définies, comme l'éther lui-même.

Quant au précipité jaune citron, il est insoluble dans l'eau froide, soluble dans les alcalis avec une coloration jaune intense. Leur solution alcoolique laisse déposer par l'addition d'acide chlorhydrique, une poudre cristalline, jaune pâle, perdant de l'eau à 100° et donnant à une température plus élevée un résidu charboneux renfermant de l'acide ellagique.

Le précipité jaune citron lui-même, un peu soluble dans l'eau bouillante et à réaction faiblement acide, est de l'*ellagate* acide de sodium $C^{14}H^5NaO^8 + H^2O$. On ne connaissait jusqu'à présent que l'ellagate sodique neutre. La formation de ce sel a lieu suivant l'équation :

$$\left.\begin{matrix} C^7H^4Na(C^2H^5)O^5 \\ C^7H^5(C^2H^5)O^5 \end{matrix}\right\} + O = C^{14}H^5NaO^8 + H^2O + 2C^2H^6O.$$

Le bicarbonate de potasse ne se comporte pas à froid comme celui de soude, mais, à chaud, il se forme aussi de l'ellagate.

La solution ammoniacale de l'éther gallique fournit aussi par l'action de l'air de l'ellagate d'ammoniaque qui se sépare à l'état d'une poudre cristalline d'un jaune verdâtre; mais la solution commence par rougir. La solution ammoniacale de l'éther gallique peut servir de réactif pour l'oxygène.

Les auteurs n'ont pas réussi à préparer le *gallate de méthyle*.

Le *gallate d'amyle* $C^6H^2(OH)^3CO.OC^5H^{11}$ forme de fines aiguilles soyeuses anhydres, fusibles à 139° et se concrétant en une masse cristalline. Il se sublime en petites quantités, est soluble dans l'eau bouillante, peu soluble dans l'eau froide; sa saveur est amère. Il fond facilement dans l'eau chaude, et forme alors une huile jaune lorsque la quantité d'eau est insuffisante pour le dissoudre. Il est soluble à froid dans l'alcool et dans l'éther; à chaud dans le chloroforme. Il se comporte avec les alcalis comme le gallate d'éthyle.

Digitized by Google

**Sur la formation de l'acide gallique, par M. SACC (1).**

L'auteur a épuisé par l'éther 100 grammes de poudre de noix de galle. Il a obtenu 43 grammes d'acide tannique sec. La même quantité de poudre, mise à fermenter pendant trois mois avec l'eau, fournit 50 grammes d'acide gallique sec.

L'hypothèse qui fait de l'acide gallique un dérivé du tannin par dédoublement de celui-ci et élimination de sucre ne paraît donc pas exacte. Selon M. Sacc, l'acide tannique n'est qu'un anhydride de l'acide gallique.

**Action de l'acide iodhydrique sur l'acide hydrophtalique, par M. C. MIZERSKI (2).**

MM. Graebe et Born ont obtenu de l'acide hydrophtalique par l'action de l'amalgame de sodium sur l'acide phtalique. Il était à supposer qu'on arriverait à un produit de réduction plus avancé en employant un agent réducteur plus énergique.

L'acide iodhydrique n'agit qu'à 240-250° sur l'acide hydrophtalique ; la réaction est terminée après 6 heures. Le produit principal de cette réaction a été purifié par ébullition avec de l'eau, pour en chasser l'iode, et par cristallisation. Il s'est trouvé identique avec l'acide hexahydrophtalique, fusible à 207°, $C^8H^{12}O^4$ de M. Baeyer, et son rendement est assez considérable, c'est-à-dire de 60 à 65 %, tandis qu'il est très-faible par le procédé de M. Baeyer (par l'acide tétrahydrophtalique).

Comme produit secondaire, il se forme un acide fusible à 165-167, plus soluble dans l'eau que le précédent. L'auteur le croit isomérique avec l'acide tétrahydrophtalique, que M. Baeyer a dérivé de l'acide hydropyromellique. Enfin il se forme un hydrocarbure.

**Sur une nouvelle série d'hydrocarbures aromatiques, par M. Th. ZINCKE (3).**

(SUITE) (4).

*Oxydation du diphényle-méthane et du benzyle-toluène.* Le diphénylméthane (qui fond dans des tubes capillaires à 26-27°) n'est que difficilement oxydé par un mélange de bichromate de potasse et d'acide sulfurique. Il se transforme à la longue en une huile bouillant de 297

(1) *Comptes rendus*, t. LXXII, p. 766.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 558 (1871), n° 10.

(3) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 509 (1871), n° 9.

(4) *Bulletin de la Société chimique*, t. XV, p. 264 et 265.

Digitized by Google

à 300°, et se concrétant par le repos. Les cristaux, purifiés par ex pression, fondent à 26-26°,5 et cristallisent de nouveau en prismes obliques, transparents et brillants. Ce corps est de la *benzophénone*. Les deux atomes d'hydrogène du groupe $CH^2$ dans le diphénylméthane sont donc remplacés par 1 atome d'oxygène $C^6H^5 — CO — C^6H^5$; le seul produit accessoire qui prenne naissance en même temps est un peu d'acide benzoïque.

Le benzyle-toluène qui, d'après son mode de préparation, renferme

$$C^6H^5 — CH^2 — C^6H^4 — CH^3,$$

doit fournir des acides par son oxydation. C'est en effet ce qui a lieu; il se forme une huile à point d'ébullition élevé, dont il sera question plus loin, un peu d'acides carbonique, benzoïque et acétique, et surtout un acide $C^{14}H^{10}O^3$. Par une oxydation plus modérée, à l'aide de l'acide azotique étendu, on obtient une petite quantité d'un acide

$$C^{14}H^{12}O^2.$$

L'acide $C^{14}H^{10}O^3$ se sépare de ses sels, à froid, à l'état d'un précipité volumineux, se transformant par la dessiccation en une poudre blanche et légère; à chaud, il se sépare en petites aiguilles soyeuses. Cet acide est peu soluble dans l'eau froide, plus soluble à 100°; il se dissout facilement dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique concentré, peu dans l'alcool faible, le chloroforme, la benzine, l'acide acétique étendu. Il se sépare en lamelles nacrées de ses solutions bouillantes dans l'alcool aible et dans le chloroforme. L'acide acétique étendu et bouillant l'abandonne en aiguilles déliées. Cet acide se dissout dans l'acide sulfurique concentré, sans coloration. Il fond à 194-195°, et cristallise par le refroidissement. Chauffé plus fort, il fournit un sublimé formé de larges aiguilles enchevêtrées, ressemblant à l'acide benzoïque.

Le *sel barytique* $(C^{14}H^9O^3)^2Ba + H^2O$ se dépose par le refroidissement de sa solution en aiguilles groupées en faisceaux, perdant leur eau à 150-160°; les solutions concentrées l'abandonnent pendant l'évaporation à chaud en lamelles anhydres. Peu soluble dans l'eau froide, ce sel est insoluble dans l'alcool absolu. Le *sel de calcium* cristallise en aiguilles, avec $2H^2O$, il est plus soluble que le sel précédent. Le *sel d'argent* $C^{14}H^9O^3Ag$ est blanc, peu altérable, un peu soluble dans l'eau bouillante.

Cet acide est évidemment un acide acétonique

$$C^6H^5 — CO — C^6H^4 — CO^2H;$$

l'auteur le nomme *acide benzoyle-benzoïque*. Dans certaines conditions, il fixe $H^2$, et donne l'*acide benzhydryle-benzoïque*

$$C^6H^5 — CH.OH — C^6H^4 — CO^2H;$$

Digitized by Google

cette transformation réussit avec le zinc et l'acide chlorhydrique, mais non avec l'amalgame de sodium.

L'acide benzhydryle-benzoïque, mis en liberté de ses sels, se sépare en petites aiguilles enchevêtrées. Il est beaucoup plus soluble dans l'eau et dans l'alcool faible, surtout à chaud, que l'acide benzoyle-benzoïque; il est soluble dans l'alcool absolu et dans l'éther, difficilement dans le toluène et dans le chloroforme. Il fond à 164-165°, mais ne se sublime pas. Il se décompose par la chaleur en donnant un corps oléagineux et une résine rouge. Il se dissout dans l'acide sulfurique concentré avec une coloration jaune-rouge. Cette solution se trouble après quelques heures. Il régénère par le bichromate de potasse l'acide benzoyle-benzoïque, sans formation de produits accessoires.

Le *sel de baryum* $(C^{14}H^{11}O^3)^2Ba$ cristallise par l'évaporation lente en longues aiguilles étoilées assez solubles. Le *sel calcique* se dépose par le refroidissement en aiguilles blanches, renfermant $5H^2O$ qu'elles perdent à 150-160°, et qui s'effleurissent au-dessus de l'acide sulfurique.

Le *sel d'argent* $C^{14}H^{11}O^3Ag$ est un précipité blanc soluble dans l'eau bouillante, et se colorant à 100° ou à la lumière.

L'acide benzhydryle-benzoïque possède quelques-uns des caractères de son isomère l'acide benzilique, dont il diffère sans doute par la position du carboxyle. L'acide benzilique, préparé par l'auteur pour le comparer à son nouvel acide, se sépare de même de ses solutions, mais en aiguilles plus volumineuses. Il fond à 150°, ne cristallise pas par le refroidissement et ne rougit qu'à 170-180°. Sa solution dans l'acide sulfurique concentré est pourpre, et ne s'altère pas après plusieurs jours. Le benzilate de baryum cristallise en masses feuilletées et fond lorsqu'on le chauffe sous l'eau. Par l'oxydation, il donne de la benzophénone. Il ne peut donc y avoir identité.

L'acide benzhydryle-benzoïque échange facilement son hydroxyle alcoolique contre de l'hydrogène. Lorsqu'on le chauffe à 150° avec de l'acide iodhydrique bouillant à 127° on obtient, sans produits accessoires, un acide $C^{14}H^{12}O^2$, isomère avec l'acide diphénylacétique obtenu par la réduction de l'acide benzilique. L'auteur le nomme *acide benzyle-benzoïque*, et le représente par

$$C^6H^5 — CH^2 — C^6H^4 — CO^2H;$$

il se produit aussi en petite quantité lorsqu'on oxyde le benzyle-toluène par l'acide azotique étendu.

L'acide benzyle-benzoïque forme une poudre blanche légère, peu

Digitized by Google

soluble dans l'eau froide, se déposant de sa solution bouillante en aiguilles microscopiques, et de sa solution alcoolique en aiguilles ou en lamelles nacrées. Il est facilement soluble dans l'alcool absolu, dans l'éther et dans le chloroforme. Il fond à 154-155° et se sublime à une température plus élevée. L'acide sulfurique concentré le dissout sans coloration lorsqu'il est pur. Ses sels cristallisent mal et se séparent en grains ou en croûtes. Le *sel barytique* $(C^{14}H^{11}O^2)^2Ba$ est peu soluble dans l'eau et dans l'alcool faible. L'auteur l'a obtenu une fois en lamelles hydratées. Le *sel calcique* a plus de tendance à cristalliser; le *sel d'argent* $C^{14}H^{11}O^2Ag$ est un précipité blanc, rougissant facilement.

Par l'oxydation, l'acide benzyle-benzoïque régénère l'acide benzoyle-benzoïque. Distillé avec de la chaux, il fournit le diphényle-méthane, que M. Jena a également obtenu avec le diphénylacétate de baryum.

L'acide benzyle-benzoïque ne se rencontre pas parmi les produits d'oxydation du benzyle-toluène, ce qui s'explique par la formation du produit oléagineux dont il a été question. Ce produit, bouillant à 307-312°, d'une odeur faiblement aromatique, a pour composition $C^{14}H^{12}O$; c'est de la méthyle-benzophénone

$$C^6H^5 — CO — C^6H^4 — CH^3,$$

donnant de l'acide benzoyle-benzoïque lorsqu'on continue l'oxydation. Il paraît donc que dans cette oxydation le groupe $CH^2$ s'oxyde d'abord en donnant CO, puis seulement le groupe méthyle à l'état de carboxyle.

### Sur l'eugénol et l'acide biméthoxybenzoïque, par MM. C. GRAEBE et E. BORGEMANN (1).

L'eugénate de méthyle, obtenu par l'action de l'iodure de méthyle sur l'eugénate de sodium, est un liquide incolore, bouillant à 237-239°. Dissous dans l'acide acétique et additionné de 2 grammes de bichromate potassique en poudre, il fut chauffé deux ou trois jours au bain-marie. La solution fut alors étendue d'eau et agitée avec de l'éther pour dissoudre l'excès de méthyleugénol ainsi que l'acide formé par son oxydation. Celui-ci fut alors enlevé à la solution éthérée par l'agitation avec une solution aqueuse de carbonate d'ammoniaque. La liqueur alcaline donne par l'addition d'un acide, après concentration, un acide cristallin qu'on purifie par cristallisation. Cet acide est l'*acide biméthoxybenzoïque* $C^6H^3(OCH^3)^2CO^2H$.

Cet acide ressemble beaucoup à l'acide anisique, il est peu soluble dans l'eau froide, plus soluble à l'ébullition, et facilement soluble

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLVIII, p. 282. Juin 1871.

Digitized by Google

dans l'alcool et dans l'éther. Il cristallise ou se sublime en aiguilles brillantes et incolores, fusibles à 179-180°. Ses solutions ne sont pas colorées par le chlorure ferrique. Le *biméthoxybenzoate d'argent* $C^6H^3(OCH^3)^2CO^2Ag$ cristallise dans l'eau bouillante en aiguilles groupées en faisceaux, peu solubles dans l'eau froide.

L'eugénate d'éthyle, qui bout à 251° et non à 240° comme l'indique M. Cahours, fournit par l'oxydation un acide analogue.

Cette oxydation est un argument en faveur de la formule

$$C^6H^3\begin{cases}OH\\OCH^3\\C^3H^5\end{cases}$$

assignée par M. Erlenmeyer à l'acide eugénique.

Les auteurs n'ont pas pu transformer directement l'eugénol en un acide, pas plus que le crésylol dont le dérivé méthylique fournit l'acide anisique ou méthoxybenzoïque; c'est encore un fait qui assimile l'eugénol aux phénols.

**Sur la constitution de l'esculine**, par **M. H. SCHIFF** (1).

L'auteur a déjà fait voir que l'esculine fournit, par l'action de l'anhydride acétique, de l'*hexacétylesculine* $C^{15}H^{10}(C^2H^3O)^6O^9$, et par l'action de l'aniline, de la *trianilesculine* $C^{15}H^{16}O^6(C^6H^5.Az)^3$.

L'esculétine fournit de même de la *triacétylesculétine* $C^9H^3(C^2H^3O)^3O^4$ et de la *trianilesculétine* $C^9H^6O(C^6H^5Az)^3$. Cette dernière, produite par l'action de l'aniline à 200°, forme une poudre amorphe brune, donnant une solution alcoolique rouge.

La *paraesculétine* possède la même composition que l'esculétine et les caractères d'une aldéhyde. Elle réduit à froid le tartrate cupropotassique, le nitrate d'argent, l'indigo, etc. Elle s'unit plus facilement à l'aniline, en donnant le même produit. Elle se distingue nettement de l'esculétine en ce qu'elle ne donne pas de dérivé acétylique.

Les formules de l'esculétine et de la paraesculétine :

$$C^6H^2\begin{cases}CH.O\\C.OH\\C.OH\\OH\end{cases}$$

Esculétine.

$$C^6H^2\begin{cases}CHO\\CHO\\CHO\\OH\end{cases}$$

Paraesculétine.

rendent bien compte des réactions de ces corps. Leur transformation en

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 472 (1871), n° 8.



Digitized by Google

acide formique et acide protocatéchique sous une action oxydante est alors exprimée par l'équation :

$$C^6H^2\begin{cases}CHO\\C.OH\\COH\\OH\end{cases} + 2H^2O + O^2 = C^6H^3\begin{cases}CO.OH\\OH\\OH\end{cases} + 2C\begin{cases}O\\OH.\\H\end{cases}$$

La formule de l'esculine devient alors :

$$C^6H^2\begin{cases}CH.O\\(CH.OH)^4\\CH^2\\O\\C.OH\\C.OH\\CH.O.\end{cases}$$

Cette formule rend compte de toutes les réactions de l'esculine et de la constitution de tous ses dérivés.

### Sur l'ombelliférone, par M. H. HLASIWETZ (1).

L'ombelliférone $C^9H^6O^3$ s'obtient le plus facilement par la distillation du galbanum, surtout si elle est poussée rapidement. Elle se distingue de l'esculétine $C^9H^6O^4$ par un atome d'oxygène en moins. Comme elle, elle présente une fluorescence bleue, en solution alcaline, et donne un dérivé tribromé. Tandis que l'esculétine donne de l'acide protocatéchique et de l'acide formique par l'action de la potasse en fusion, l'ombelliférone donne de la résorcine.

L'esculétine renferme des groupes alcooliques C.OH et un groupe aldéhydique CHO, dont l'existence est démontrée par l'existence du dérivé triacétylique. La paraesculétine, au contraire, ne donne pas de dérivé acétylique. Quant à l'ombelliférone, traitée à 100° par le chlorure d'acétyle, elle donne un dérivé *monoacétylique* $C^9H^5(C^2H^3O)O^3$ peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool bouillant et cristallisable en belles aiguilles incolores. Sa formule, comparée à celles données par M. Schiff pour l'esculétine et la paraesculétine, est

$$C^6H^2\begin{cases}CH.O\\CH.O\\C.OH\\H\end{cases}$$
Ombelliférone.

$$C^6H^2\begin{cases}CH.O\\C.OH\\C.OH\\OH\end{cases}$$
Esculétine.

$$C^6H^2\begin{cases}CH.O\\CH.O\\CH.O\\OH\end{cases}$$
Paraesculétine.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 530 (1871), n° 10.

Digitized by Google

La formation de la résorcine a déjà lieu par l'action d'une lessive de potasse concentrée et bouillante, d'après l'équation

$$C^6H^2\begin{cases}(CH.O)^2\\C.OH\\H\end{cases} + H^2O + O^4 = C^6H^2\begin{cases}H\\(OH)^2\\H\end{cases} + 2CO^2 + CH^2O^2$$

L'amalgame de sodium transforme l'ombelliférone, en solution alcaline, en acide ombellique $C^9H^{10}O^4$.

**Recherches sur la constitution de l'acide phlorétique, et sur l'acide sulfohydrocinnamique**, par **M. L.-L. DE KONINCK** (1).

Une des séries aromatiques les plus riches en isomères connus est celle des acides diatomiques unibasiques de la formule $C^9H^{10}O^3$; à cette série appartiennent : l'acide mélilotique, l'acide hydroparacoumarique, l'acide phényllactique, l'acide xylétinique, l'acide oxymésitylénique, l'acide phlorétique, l'acide isophlorétique et l'acide tropique. La constitution des cinq premiers est parfaitement connue, mais il n'en est pas de même des trois autres; l'auteur a essayé de combler cette lacune en cherchant à déterminer la constitution de l'acide phlorétique.

MM. Buchanan et Glaser, dans leur travail sur la synthèse de l'acide hydroparacoumarique (2), émirent l'hypothèse que l'acide phlorétique est de l'acide orthoxyphénylpropionique, correspondant aux acides mélilotique et hydroparacoumarique qui sont les acides *meta-* et *para-* oxyphénylpropioniques.

Pour vérifier cette hypothèse, l'auteur a cherché à transformer l'acide phlorétique en un bichlorure, en le soumettant à la distillation avec un excès de perchlorure de phosphore; mais cette réaction, comme l'a déjà constaté M. H. Hlasiwetz, ne fournit pas le monochlorure $C^6H^4\begin{cases}OH\\CH^2-CH^2-CO\,Cl\end{cases}$.

Cette méthode faisant défaut, l'auteur à cherché à remplacer dans l'acide phlorétique le groupe OH par H. MM. Buchanan et Glaser étant arrivés à un dérivé *para* par l'intermédiaire des dérivés nitré et bromé, l'auteur a eu recours au dérivé sulfurique.

Pendant le cours de ses recherches, M. Barth fit connaître l'action de la potasse sur l'acide phlorétique, action qui donne naissance à de l'acide paroxybenzoïque.

(1) *Bulletin de l'Académ. Royale de Belgique*, t. XXX (1870), n° 8.

(2) *Bulletin de la Société chimique*, nouv. série, t. XIII, p. 77.

Digitized by Google

On ne pouvait donc plus espérer obtenir de l'acide phlorétique au moyen de la fusion du sulfohydrocinnamate de potassium, mais cette opération avait encore de l'intérêt, car elle pouvait fournir un nouvel acide, ou au moins des données permettant de déterminer la série à laquelle appartient l'acide sulfohydrocinnamique.

Tous les essais ont donné de l'acide benzoïque, dont l'identité a été constatée par sa manière de se sublimer, par son point de fusion et par l'analyse de son sel de baryum.

*Acide sulfohydrocinnamique.* Pour préparer cet acide, on dissout de l'acide hydrocinnamique dans un mélange d'acide sulfurique ordinaire et d'acide sulfurique fumant; on chauffe jusqu'à 125° pendant environ une heure, puis on verse la solution dans une assez grande quantité d'eau; l'acide hydrocinnamique non transformé se précipite en gouttelettes huileuses ou cristallise par refroidissement de la liqueur; on le sépare par décantation.

Pour séparer l'acide sulfurique de l'acide sulfoconjugué, on peut neutraliser par le carbonate de baryte, etc., mais le sel barytique étant peu soluble, ce procédé est long et difficile. Il vaut mieux utiliser la propriété que possède l'acide sulfoconjugué de former un sel de cuivre insoluble dans l'eau; on neutralise par le carbonate de sodium; on concentre la liqueur par évaporation et on enlève le sulfate de sodium qui cristallise par le refroidissement; on étend de nouveau avec de l'eau et on porte à l'ébullition; l'addition d'une dissolution de sulfate de cuivre détermine la formation d'un précipité bleu pâle qu'on laisse déposer et qu'on sépare par filtration.

Pour extraire l'acide de ce sel, on le met en suspension dans l'eau et l'on traite par un courant d'acide sulfhydrique.

L'*acide sulfohydrocinnamique* $C^9H^{10}SO^5$ est très-soluble dans l'eau; il est même déliquescent à l'air : une petite quantité laissée à l'air se trouve tantôt cristalisée, tantôt dissoute, suivant les conditions d'humidité et de température.

Il n'a pas été possible d'obtenir cet acide sous une forme convenable pour l'analyse, mais la composition de ses sels ne laisse pas de doute sur la formule qu'on doit lui attribuer.

*Sulfohydrocinnamate acide de potassium* $C^9H^9KSO^5$. Ce sel a été obtenu en précipitant exactement une dissolution de sulfohydrocinnamate acide de baryum par le sulfate neutre de potassium; il est très-soluble dans l'eau et se dépose de sa dissolution dans ce liquide sous forme de croûtes blanches; pour l'obtenir cristallisé, on ajoute de l'alcool à sa dissolution concentrée et chaude; il se dépose par refroidissement

Digitized by Google

en paillettes blanches nacrées; il est exempt d'eau de cristallisation.

*Sulfohydrocinnamate neutre de potassium* $2C^9H^8K^2SO^5 + H^2O$. On l'obtient en neutralisant une dissolution du sel précédent; il cristallise par refroidissement d'une dissolution saturée dans l'alcool étendu, en petits prismes clinorhombiques aplatis parallèlement à leur plan de symétrie; chauffé, il fond, se boursouffle en dégageant une odeur aromatique et laisse un charbon volumineux.

*Sel neutre d'ammonium* $C^9H^{10}SO^5, 2NH^3 + H^2O$. Ce sel se dépose par l'évaporation de sa solution aqueuse à l'état cristallin; on l'obtient plus beau et plus pur en ajoutant de l'alcool absolu à une dissolution aqueuse chaude et concentrée; il se dépose alors par refroidissement en lames rhombiques transparentes.

*Sel acide de baryum* $C^{18}H^{18}BaS^2O^{10} + 3H^2O$. Il se dépose en mamelons hérissés de pointes cristallines.

*Sel neutre de baryum* $C^9H^8BaSO^5 + H^2O$. Croûtes blanchâtres non cristallines.

*Sel acide de cadmium* $C^{18}H^{18}CdS^2O^{10} + 4H^2O$. Cristallise facilement.

Le *sel neutre d'argent* $C^9H^8Ag^2SO^5$ s'obtient en paillettes blanches et nacrées. Le sel acide se dédouble en sel neutre et acide libre.

*Sel acide de cuivre* $C^{18}H^{18}CuS^2O^{10} + 4H^2O$. En précipitant exactement une dissolution de sel acide de baryum par une dissolution de sulfate de cuivre, on obtient une liqueur verte qui, par concentration prend une couleur vert émeraude magnifique et laisse déposer un sel cristallisé vert-pomme et un sel bleu pâle armorphe, insoluble dans l'eau. Ce dernier est le *sulfohydrocinnamate basique de cuivre*; pour éviter sa formation, il faut ajouter à la liqueur une assez forte proportion d'acide libre.

Ce sel basique renferme $C^{18}H^{17}Cu^3S^2O^{12} + 3H^2O$; ce qui peut se traduire par la formule

$$\begin{array}{l} C^6H^4 \left\langle \begin{array}{l} CH^2 - CH^2 - CO\,O - Cu - OH \\ SO^3 \end{array} \right. \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad + 3H^2O \\ C^6H^4 \left\langle \begin{array}{l} SO^3 \\ CH^2 - CH^2 - CO\,O - Cu - OH. \end{array} \right. \end{array} \Big\rangle Cu$$

**Action des vapeurs d'eau régale sur quelques hydrocarbures, par M. N. BUNGE (1).**

L'auteur a fait agir sur plusieurs hydrocarbures les vapeurs d'eau régale, renfermant AzOCl, dans l'espoir d'obtenir des combinaisons nitrosées; mais le résultat n'a pas été satisfaisant, ces vapeurs agissant

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 289 (1871), n° 5.

Digitized by Google

dans la plupart des cas comme du chlore libre. La naphtaline a fourni ainsi les chlorures

$$C^{10}H^8Cl^4 \text{ et } C^{10}H^7Cl.Cl^4;$$

le phénol a donné le dérivé trichloré $C^6H^3Cl^3O$. L'acide benzoïque n'a pas été attaqué.

L'amylène, refroidi par de la glace, a fourni un liquide dense qui n'a pu être purifié à cause de sa facile altération; ce liquide renfermait du chlore et de l'azote et paraissait être un produit d'addition directe de l'amylène et de AzOCl.

### Sur la mono- et la dinitronaphtaline, par MM. F. BEILSTEIN et A. KUHLBERG (1).

La *mononitronaphtaline* produite en traitant à froid la naphtaline par l'acide nitrique ordinaire est aisément soluble dans le sulfure de carbone, moins bien dans l'alcool qui en dissout 2,81 % à 15°. Cristallisable en longues aiguilles jaunes, fusibles à 58°,5.

*Nitramidonaphtaline* $C^{10}H^6(AzO^2)(AzH^2)$. La binitronaphtaline, d'après Wood, donne par réduction de la ninaphtylamine $C^{10}H^8Az^2O$. Si l'on fait passer de l'hydrogène sulfuré sur de l'α-dinitronaphtaline arrosée d'alcool et d'ammoniaque, la réduction s'arrête à la formation de la naphtaline amido-nitrée. Le *sulfate* de cette base

$$[C^{10}H^6(AzO^2)(AzH^2)]^2SO^4H^2 + 2H^2O$$

cristallise en longues aiguilles incolores et brillantes, perdant leur eau sur l'acide sulfurique. La base libre se précipite par l'addition d'ammoniaque à ses sels, et peut cristalliser dans l'eau en petits cristaux rouges et brillants. Elle fond à 118-119°. L'azotate de cette base fut transformé en dérivé diazoïque qui donna, par l'action de l'alcool, une mononitronaphtaline identique avec la précédente.

Ces expériences démontrent que la naphtaline se comporte comme la benzine et que, dans la dinitronaphtaline α, les deux groupes $AzO^2$ sont disposés symétriquement. Le bichromate de potasse et l'acide sulfurique n'attaquent pas cette dinitronaphtaline, même par une ébullition de plusieurs jours.

### Sur les dérivés quinoniques du thymol, par M. E. CARSTANJEN (2).

Dans une série de recherches sur les dérivés nitrés et amidés du thymol, l'auteur a observé la facile oxydabilité du diamido-thymol, et

(1) *Zeitschrift für Chemie*, t. VII, p. 211 (1871), n° 7.

(2) *Journal für praktische Chemie*, nouv. sér., t. III, p. 50 (1871), n° 2.

Digitized by Google

sa transformation en un composé $C^{10}H^{12}O^2$, qui représente l'oxyquinone d'un hydrocarbure $C^{10}H^{14}$. Ce fait l'a engagé à soumettre les dérivés quinoniques du thymol à une révision. M. Lallemand, en oxydant le thymol, a obtenu des dérivés dans lesquels il a admis l'existence d'un plus grand nombre d'atomes de carbone que dans le thymol : ce sont le *thymoïle* et le *thymoïlol* $C^{12}H^{16}O^2$ et $C^{12}H^{18}O^2$, un composé intermédiaire, la *thyméide* $C^{24}H^{34}O^4$, enfin l'*oxythymoïle* $C^{12}H^{16}O^3$ (1).

L'analogie avec les dérivés quinoniques n'avait pas échappé à ce savant; mais la formule des composés qu'il a obtenus paraît invraisemblable.

L'auteur a préparé le thymoïle d'après le même procédé que M. Lallemand. C'est un corps cristallisant en belles tables prismatiques jaunes, fusibles à 45°,5 (48° d'après Lallemand), et bouillant à 200°, très-peu solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et dans l'éther. L'acide sulfurique et l'acide nitrique concentré le dissolvent sans altération et l'abandonnent par l'addition d'eau.

Les analyses de ce corps ont conduit l'auteur à la formule

$$C^{10}H^{14}O^3;$$

il le nomme *thymoquinone* pour le distinguer du thymoïle de M. Lallemand. L'acide sulfureux le transforme en une poudre cristalline blanche, soluble dans l'alcool et dans l'éther, cristallisable dans l'eau bouillante, qui constitue l'*hydrothymoquinone* fusible à 139°,5 (thymoïlol de Lallemand, fusible à 145°), $C^{10}H^{14}O^2$. Le chlorure ferrique, l'acide azotique, etc., le transforment de nouveau facilement en thymoquinone. Dans sa préparation, il se forme d'abord un produit brillant noir, qui est la thyméide de Lallemand, et qui doit être envisagé comme de la thymoquinhydrone; l'auteur ne l'a pas isolée.

*Action du brome sur la thymoquinone.* Lorsqu'on chauffe la thymoquinone, sous l'eau, avec 2 molécules de brome, on obtient une huile rougeâtre qui, lavée à l'eau, se prend peu à peu en une masse cristalline, mélange de thymoquinones mono- et dibromée. Ce mélange se dissout dans l'alcool bouillant, et, par le refroidissement, il se dépose des lamelles brillantes, jaune-clair, fusibles à 73°,5, et constituant la dibromothymoquinone

$$C^{10}H^{10}Br^2(O^2)'';$$

elle se colore peu à peu en rouge à la lumière. C'est un composé très-stable : l'acide sulfureux aqueux ne le réduit pas; traité par l'étain et l'acide chlorhydrique, il donne de l'hydrothymoquinone, le brome

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, [3], t. XLIX, p. 163.

Digitized by Google

étant remplacé par de l'hydrogène. Le bisulfite de soude ne l'attaque qu'à 130° en donnant un acide thymoquinone-sulfureux. La potasse le dissout à chaud, et par l'addition d'un acide, on sépare des flocons jaunes, constituant sans doute la dioxythymoquinone. L'aniline en solution alcoolique produit, avec la dibromothymoquinone, une solution d'un beau pourpre, abandonnant des lamelles cristallines de même couleur, peu solubles dans l'alcool froid. Ce nouveau dérivé est probablement de la *dianilidothymoquinone*

$$C^{10}H^{10}(C^6H^5AzH^2)^2(O^2)''.$$

*Monobromothymoquinone* $C^{10}H^{11}Br(O^2)''$. Elle se trouve dans les eaux mères de la précédente, et cristallise par l'évaporation lente en longues aiguilles jaunes, mais l'auteur n'a pas pu l'obtenir exempte de produit dibromé.

*Oxythymoquinone* $C^{10}H^{11}(HO)(O^2)''$. Ce corps se forme dans l'action de la potasse sur la monobromothymoquinone impure qui s'y dissout; par l'addition d'un acide, il se précipite une poudre jaune qu'on peut sublimer, après dessiccation, en beaux cristaux écarlates. Mais il se produit aussi avec facilité par l'oxydation du chlorhydrate de diamidothymol

$$C^{10}H^{11}(HO)(AzH^2HCl)^2,$$

notamment sous l'influence du chlorure de platine à l'ébullition; l'oxythymoquinone distille avec la vapeur d'eau, et il ne reste en dissolution que du chloroplatinate d'ammoniaque.

L'oxythymoquinone cristallise dans l'alcool en tables rhomboïdales dont les angles sont très-voisins de 90°; l'éther la dépose en cristaux allongés à faces courbes. Elle fond à 187° et se sublime en tables ou en longs cristaux aciculaires. Elle se dissout très-facilement dans les alcalis, avec une coloration pourpre, donnant des combinaisons très-solubles et difficiles à purifier. Les sels de plomb et d'argent donnent des précipités bruns. Le chlorure d'acétyle ne l'attaque pas, mais l'hydrogène de l'hydroxyle y est aisément remplacé par de l'éthyle, sous l'influence de l'iodure d'éthyle. L'aniline en solution alcoolique agit facilement sur l'oxythymoquinone, et l'on obtient, après l'évaporation de la solution brun-pourpre et sublimation, de belles aiguilles bleu-violet, à éclat métallique, fusibles à 200° et très-solubles dans l'alcool. L'oxythymoquinone se dissout dans l'acide sulfurique sans altération à froid, mais si l'on chauffe l'eau on reprécipite un composé brun-verdâtre. L'acide azotique bouillant l'attaque.

L'acide sulfureux ne provoque pas la transformation de l'oxygène

Digitized by Google

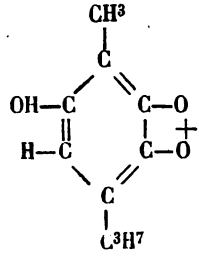
quinonique en hydroxyle, mais cela a lieu facilement par l'étain et l'acide chlorhydrique. Après avoir séparé l'étain par $H^2S$, on obtient une solution qui jaunit rapidement à l'air et laisse déposer après quelques temps des cristaux rouges d'oxythymoquinone régénérée. Mais si l'on opère l'évaporation et la dessiccation de la solution dans un courant d'acide carbonique, on obtient une masse cristalline blanche, très-soluble, s'oxydant rapidement à l'air, et qui constitue évidemment l'oxythymohydroquinone $C^{10}H^{11}(OH)^2$.

L'oxythymoquinone est différente de l'oxythymoïle de M. Lallemand, se formant par le thymoïle, sous l'influence des rayons solaires; cet oxythymoïle, notamment, n'est pas modifié par les alcalis.

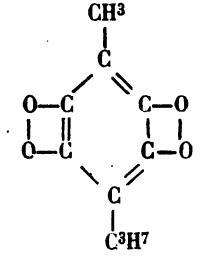
*Dioxythymoquinone* $C^{10}H^{10}(HO)^2(O^2)''$. Cette combinaison se forme lorsqu'on dissout la dibromothymoquinone, humectée d'alcool, dans la potasse chaude et qu'on neutralise ensuite par un acide la solution brune ainsi obtenue. On obtient des flocons jaune-brun, solubles dans l'alcool et s'en séparant en cristaux souillés par une résine qu'il est difficile de leur enlever. On ne peut pas sublimer ce produit. Les alcalis le dissolvent avec une coloration bleue, et les acides reprécipitent de cette solution une masse jaune-orange. La dioxythymoquinone brute, chauffée avec une solution de chlorure ferrique, donne une solution qui, par le refroidissement, laisse déposer des paillettes jaunes que l'auteur pense être de la *thymodiquinone*

$$C^{10}H^{10}(O^2)''(O^2)''.$$

L'auteur termine par des considérations sur la constitution du thymol et de ses dérivés quinoniques; nous nous contenterons d'indiquer les formules de structure de l'oxythymoquinone et de la thymodiquinone ;



Oxythymoquinone.



Thymodiquinone.

La première doit avoir un isomère, tandis qu'il ne peut y avoir qu'une seule thymodiquinone.

Digitized by Google

**Sur l'acide camphorique**, par **M. Fel. WREDEN** (1).

A l'occasion du travail de M. Kachler, dont nous avons donné un extrait (2), l'auteur annonce quelques faits sur le détail desquels il reviendra prochainement. Il a obtenu un *anhydride amidocamphorique*

$$C^{10}H^{13}(AzH^2)O^3$$

et étudié ses réactions avec l'eau, l'acide azoteux, les alcalis et l'acide chlorhydrique. Il a étudié en outre l'action des acides chlorhydrique et iodhydrique, de diverses concentrations, sur l'acide camphorique ; les produits d'oxydation de l'hydrocarbure $C^8H^{14}$, etc.

Quant à la combinaison de camphre et d'acide azotique mentionnée par M. Kachler, elle a été déjà observée, notamment par Brandes en 1823.

Pour préparer l'acide camphorique, l'auteur chauffe à 100° dans une fiole de 4 litres, dont le col est ajusté à un long tube dirigé dans la cheminée du laboratoire, une solution de 150 gr. de camphre dans 2 litres d'acide azotique de 1,27 de densité (acide du commerce étendu de 1/2 volume d'eau) ; il faut chauffer jusqu'à ce que les vapeurs qui s'échappent par le tube paraissent presque incolores, ce qui exige environ 50 heures. L'auteur a obtenu, avec 1 kil. 5 de camphre, environ 800 grammes d'acide camphorique pur. Le rendement est donc de 50 %, tandis que par la méthode ordinaire il atteint au maximum 36 %.

**Sur quelques dérivés de l'anthracène**, par **M. W.-H. PERKIN** (3).

L'*acide disulfodichloranthracénique* $C^{14}H^6Cl^2(HSO^3)^2$, dont la formation a déjà été signalée ici (4), se prépare en dissolvant 1 partie de dichloranthracène dans 5 parties d'acide sulfurique fumant et chauffant au bain-marie, puis versant le produit dans de l'eau et saturant l'acide sulfurique libre par du carbonate de baryte. Après concentration, l'acide conjugué reste à l'état de sirop cristallin jaune qu'on fait essorer sur une brique poreuse. Cet acide est soluble dans l'eau et sa solution étendue, ainsi que celles de ses sels, présentent une belle fluorescence bleue. Les acides concentrés le précipitent de sa solution aqueuse.

Le *sel de sodium* forme de petits cristaux rouge-orange, solubles dans l'eau, renfermant à 100° $C^{14}H^6Cl^2(NaSO^3)^2$.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 570 (1871), n° 11.
(2) *Bulletin de la Société chimique*, t. XV, p. 279.
(3) *Journal of the Chemical Society*, [2], t. IX, p. 15.
(4) *Bulletin de la Société chimique*, t. XIV, p. 456.

Digitized by Google

Le *sel barytique* $C^{14}H^6Cl^2(SO^3)^2Ba$ est un précipité jaune serin brillant, presque insoluble dans l'eau. Le *sel strontique* se dépose en croûtes jaunes peu solubles. Le *sel calcique* est soluble et s'obtient en neutralisant directement le liquide acide primitif, séparant le sulfate de chaux et évaporant à sec.

*Acide disulfodibromanthracénique* $C^{14}H^6Br^2(HSO^3)^2$. Il s'obtient par l'action de l'acide sulfurique fumant sur le dibromanthracène. Le *sel sodique* cristallise en aiguilles microscopiques jaunes, solubles dans l'eau.

Le *sel de baryum* $C^{14}H^6Br^2(SO^3)^2Ba$ forme un précipité jaune pâle, insoluble dans l'eau.

On a déjà vu quels sont les produits d'oxydation de ces acides sulfoconjugués.

L'auteur rappelle la fluorescence qui caractérise les dérivés anthracéniques et l'anthracène lui-même. La vapeur de ces composés ne paraît pas partager cette propriété. La couleur de l'étincelle électrique éclatant dans de la vapeur d'anthracène est d'un bleu foncé fournissant un spectre continu. Ce phénomène est indépendant de la fluorescence, car il se produit également dans la vapeur de naphtaline. Ce dernier hydrocarbure devient dans ce cas brun et oléagineux, tandis que l'anthracène n'est pas altéré.

### Sur la constitution de l'alizarine et de la naphtazarine, par M. Th. PETERSEN (1).

On connaît la formule de structure donnée par MM. Graebe et Liebermann à l'alizarine. Ces savants admettent que les deux hydroxyles qui existent dans l'alizarine sont distribués dans un seul groupe benzique. Mais comme il y a quatre positions possibles, il s'ensuit que ces hydroxyles peuvent être groupés de six manières différentes : 1-2, 1-3, 1-4, 2-3, 2-4, 3-4 ; mais il est probable que les deux hydroxyles sont voisins l'un de l'autre, ce qui réduit à trois le nombre de ces combinaisons.

La dinitranthraquinone décrite récemment par MM. Bœttger et Petersen résulte évidemment de l'acide disulfanthraquinonique, correspondant à l'alizarine, par remplacement de $HSO^3$ par $AzO^2$. Ces mêmes chimistes ont obtenu par l'action de l'acide sulfurique sur cette dinitranthraquinone une matière colorante violette $C^{14}H^8Az^2O^4$, qui, d'après de nouvelles études, est de la *diimidohydroxylanthraquinone*.

Si l'on fait passer un courant d'acide azoteux dans la solution éthéro-alcoolique de ce dérivé, elle se décolore peu à peu et laisse déposer des grains et des flocons brun foncé. On concentre par distilla-

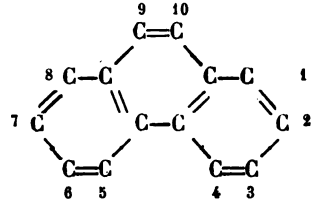
(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 301 (1871), n° 6.

Digitized by Google

tion, on verse le produit dans l'eau et on recueille les flocons résineux, jaune-orange, qui se déposent. Ce corps, qu'il faut dessécher sur l'acide sulfurique et non par la chaleur, à cause de sa facile fusibilité, donne à une température élevée des aiguilles aplaties, orthorhombiques, ou des lamelles d'une belle couleur, variant du jaune à l'hyacinthe, et douées de reflets jaune verdâtre; en même temps, il se répand une odeur safranée rappelant celle de l'anthraquinone. Ces aiguilles, qui se ramollissent à 142°, sont presque insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'éther, solubles dans l'alcool, surtout à chaud. L'acide sulfurique concentré les dissout avec une couleur orange; la potasse avec une couleur rouge framboise. La fusion avec de la potasse produit de l'alizarine.

La formule de ce composé est $C^{14}H^7AzO^5$; l'auteur l'envisage comme de *l'oximidodihydroxylanthraquinone*; sa formation rappelle celle de l'oximidonaphtol par le diimidonaphtol, l'acide azoteux agissant dans ce cas comme oxydant. La matière violette étant traitée par l'acide nitrique concentré donne une solution brune d'où l'addition d'eau sépare des flocons jaunes, un peu solubles, donnant avec la potasse une solution d'un rouge-violet foncé et qui paraissent constituer la *dinitrodihydroxylanthraquinone*.

Continuant à discuter la position des hydroxyles dans l'alizarine, l'auteur conclut en leur assignant les positions 2 et 3, l'oxygène occupant les positions 9 et 10 dans le groupement.




Parmi les nombreux isomères que prévoit la théorie pour les dérivés disubstitués de l'anthraquinone, l'auteur désigne par α ceux qui offrent les mêmes positions que l'alizarine et par β ceux qui présentent les positions 1, 2, 9, 10. La dinitranthraquinone β ne fournit pas d'alizarine par l'action de la potasse en fusion, mais un corps ayant les caractères d'un acide, que l'auteur n'a pas encore étudié, mais qu'il pense être l'isomère β de l'alizarine. Ce corps se dissout dans la potasse avec une coloration brune et les acides le reprécipitent en flocons bruns d'un acide nitré sublimable.

Digitized by Google

Si l'acide chrysophanique est réellement un isomère de l'alizarine, ce que les considérations et les recherches de MM. Graebe et Liebermann rendent vraisemblable (Voy. *Bull. Soc. chim.*, t. XIV, p. 69), il est probable que les groupes HO y occupent les positions 1 et 8 voisines de l'oxygène quinonique. Cela explique pourquoi cet acide donne facilement un dérivé tétranitré, ce que ne fait pas l'alizarine. Dans l'acide chrysamique les 4 groupes $AzO^2$ occuperaient alors les positions 2, 3, 6, 7.

Après avoir établi que les groupes hydroxyles occupent dans l'alizarine les positions 3 et 4, l'auteur tire des conclusions analogues relativement à la constitution de la naphtalizarine, dans laquelle l'oxygène quinonique occupant les positions 2 et 3, l'hydroxyle occupe 6 et 7 du noyau naphtaline.

Si l'on chauffe pendant très-peu de temps de l'α-dinitranthraquinone avec de l'acide sulfurique concentré, on obtient par le refroidissement de petits cristaux prismatiques d'un jaune clair, que l'auteur pense être de l'acide α-dinitranthraquinone-disulfureux.

Relativement à la dioximidanthraquinone, l'auteur remarque qu'elle doit constituer le premier produit de l'action de l'acide azoteux sur la diamidanthraquinone. En même temps, il se forme un dérivé azoïque explosible, brun, soluble dans la potasse avec dégagement d'azote et donnant de l'alizarine par l'action de la potasse fondue. L'analyse de ce corps conduit à la formule du *nitrite de tétrazoanthraquinone*

$$C^{14}H^6O^2 \left\{ \begin{matrix} Az^2AzO^2 \\ Az^2AzO^2 \end{matrix} \right.$$

**Sur le pyrène**, par **M. C. GRAEBE** (1).

Ce mémoire développe et complète les faits signalés dans une première note (2). Les hydrocarbures du goudron de houille, supérieurs à l'anthracène, privés du sulfure de carbone qui avait servi à les dissoudre, sont dissous dans l'alcool, et la solution alcoolique est additionnée d'une solution alcoolique d'acide picrique aussi longtemps que le précipité cristallin rouge se produit. On lave ce précipité à l'alcool, puis on le décompose par l'ammoniaque. Le pyrène $C^{16}H^{10}$, ainsi mis en liberté, est lavé à l'eau, puis soumis à des recristallisations dans l'alcool jusqu'à ce qu'il fonde à 140-142°. Il bout bien au delà de 366° et se sublime difficilement, en petites tables.

Le pyrène se nitre très-facilement par l'acide azotique de 1,2 de den-

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLVIII, p. 285. Juin 1871.

(2) *Bulletin de la Société chimique*, t. XIV, p. 413.

Digitized by Google

sité étendu de 4 volumes d'eau et bouillant. L'acide concentré le transforme en dinitro- et tétranitropyrène ; dans aucun cas il n'y a formation d'un acide.

Le nitropyrène fond à 140-142° comme le pyrène lui-même, mais se décompose à une température plus élevée.

Le *binitropyrène* $C^{16}H^{8}(AzO^{2})^{2}$ se forme par l'action de l'acide azotique bouillant, de 1,45 de densité. On l'épuise à l'alcool bouillant, dans lequel il est peu soluble, pour lui enlever du mononitropyrène, puis on le fait cristalliser dans l'acide acétique concentré et bouillant, qui l'abandonne par le refroidissement en fines aiguilles jaunes. Cette couleur passe au brun vers 150°, puis le produit se décompose. L'ébullition prolongée avec de l'acide de 1,5 de densité le transforme en tétranitropyrène.

*Tétranitropyrène* $C^{16}H^{6}(AzO^{2})^{4}$. Il cristallise dans l'acide acétique bouillant en lamelles jaunes ou en aiguilles aplaties, à peine solubles dans l'alcool, l'éther et la benzine, un peu plus dans l'acide acétique bouillant. Nous n'avons rien à ajouter à ce qui a été dit des dérivés bromés du pyrène et de la pyrène-quinone.

*Hydrure de pyrène.* L'amalgame de sodium n'agit pas à chaud sur la solution alcoolique du pyrène. L'acide iodhydrique bouillant à 127° transforme cet hydrocarbure en un hydrure ; l'opération se fait vers 200° avec addition de phosphore. En faisant cristalliser le produit dans l'alcool, on obtient des prismes ou des aiguilles, qui constituent l'*hexahydrure de pyrène* $C^{16}H^{16}$. Cet hydrure, qui se dissout dans l'éther, la benzine et l'alcool bouillant, se distingue du pyrène en ce qu'il ne se combine pas à l'acide picrique. Le passage à travers un tube chauffé au rouge le transforme de nouveau en pyrène.

Outre cet hexahydrure, il se forme des dérivés encore plus hydrogénés.

### Sur le chrysène, par M. C. LIEBERMANN (1).

Dans une note antérieure (2) l'auteur a indiqué l'origine et le mode d'extraction du chrysène. Dans le mémoire actuel, il entre dans des détails plus circonstanciés, auxquels nous devons renvoyer le lecteur.

Le chrysène $C^{18}H^{12}$ est très-peu soluble à froid dans l'alcool, l'éther, la benzine, l'acide acétique ; il l'est un peu plus dans le sulfure de carbone. L'acide acétique bouillant et les hydrocarbures liquides su-

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLVIII, p. 299. Juin 1871.

(2) *Bulletin de la Société chimique*, t. XIV, p. 71.

Digitized by Google

périeurs du goudron de houille bouillants le dissolvent plus facilement et l'abandonnent par le refroidissement en petites lamelles jaunes et brillantes ; l'alcool bouillant l'abandonne en lames rhomboïdales plus grandes. Il bout à une température bien supérieure à 350°. On a vu quelle est l'action des acides sulfurique et nitrique, du brome et du chlore. L'acide chromique le transforme en chrysoquinone et donne même de l'acide phtalique si son action est poussée plus loin. L'acide picrique forme avec le chrysène une combinaison cristallisable dans la benzine bouillante en longues aiguilles d'un orange brunâtre.

On obtient le chrysène en lamelles incolores, à reflets bleuâtres, lorsqu'on traite le chrysène jaune par l'acide iodhydrique ou par l'acide chromique, qui agissent d'abord en détruisant sa matière colorante jaune. Ce chrysène incolore fond à 248-250°. Il colore l'acide sulfurique concentré en beau bleu, et son picrate est d'un jaune orange pur. Du reste, il se comporte comme le chrysène jaune et il n'est pas probable qu'il constitue un isomère.

*Mononitrochrysène* $C^{18}H^{11}(AzO^2)$. Il se forme par l'action de l'acide azotique sur la solution alcoolique du chrysène jaune; sa production est très-lente. Pour le séparer du chrysène non attaqué, il suffit de distiller l'alcool jusqu'à ce qu'il se sépare des lamelles jaune orange et d'ajouter ensuite de l'eau à la solution filtrée. Le chrysène non attaqué s'est transformé en chrysène incolore, dont la nitrification est des plus difficiles. On peut préparer ainsi très-facilement ce chrysène, qu'il suffit de traiter par la potasse bouillante pour le débarrasser de la petite quantité de dérivé nitré qui l'accompagne. Les impuretés qui accompagnent le chrysène jaune le rendent donc plus attaquable.

*Tétranitrochrysène* $C^{18}H^{8}(AzO^2)^4$. On dissout le chrysène dans l'acide azotique fumant, et après quelques heures on précipite la solution par l'eau. C'est une poudre jaune qui se résinifie par l'action de l'étain et de l'acide chlorhydrique.

Par l'action de l'acide azotique à 170°, on obtient un acide azoté déliquescent. Laurent a décrit un dérivé nitré rouge qui, d'après la formule du chrysène adoptée par l'auteur, est le chrysène trinitré.

*Bromochrysène.* Le brome agit sur la solution sulfocarbonique du chrysène : il se dégage de l'acide bromhydrique et il se forme des aiguilles blanches, cristallisables dans la benzine, paraissant être un mélange de di- et de tribromochrysène.

*Chrysoquinone.* On a déjà décrit la préparation et les propriétés de ce composé (*loc. cit.*) ; l'auteur en a depuis étudié quelques dérivés.

Digitized by Google

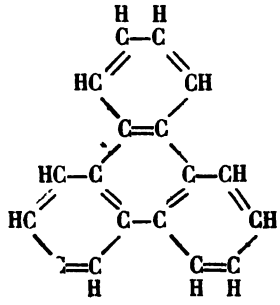
*Chrysohydroquinone.* En faisant bouillir la chrysoquinone avec de la poudre de zinc et de la potasse, on obtient un liquide jaune d'où les acides séparent, à l'abri de l'air, des flocons presque incolores de chrysohydroquinone se transformant très-facilement en quinone, par exemple par la dessication à 200°. La solution sulfurique, qui est d'un jaune vert, devient peu à peu bleue lorsqu'on l'agite avec de l'air ; cette coloration bleue caractérise la dissolution de la chrysoquinone dans l'acide sulfurique concentré.

*Dichloro-chrysoquinone et décachlorochrysène.* Lorsqu'on traite une molécule de chrysoquinone, dissoute dans l'oxychlorure de phosphore par 2 mol. de $PCl^5$ à 200°, on obtient une substance verte incristallisable, soluble seulement dans le sulfure de carbone et dans l'oxychlorure de phosphore, d'où l'eau la sépare à l'état résineux et l'alcool en flocons d'un jaune pâle, renfermant à peu près $C^{18}H^8Cl^2O^2$. Par l'action d'un excès de $PCl^5$ l'oxygène est également remplacé par du chlore, en même temps que 6 at. d'hydrogène. On obtient du décachlorochrysène $C^{18}H^2Cl^{10}$ incristallisable et précipitable par l'eau à l'état d'une résine jaune-rouge, soluble dans le sulfure de carbone.

En continuant l'action de l'acide chromique sur la chrysoquinone, on obtient une substance jaune, qui paraît être une seconde quinone chrysénique, et, finalement, de l'acide phtalique.

*Tétranitrochrysoquinone* $C^{18}H^8(AzO^2)^4O^2$. On l'obtient par l'action de l'acide azotique fumant sur la quinone ; elle se sépare sous la forme d'un précipité jaune lorsqu'après quelques heures on ajoute de l'eau à la solution.

*Constitution du chrysène.* Cette constitution est évidemment analogue à celles de la naphtaline et de l'anthracène, et l'auteur pense que la formule suivante en rend le mieux compte, si l'on se rappelle que M. Berthelot a obtenu ce corps en partant de la benzine :




Digitized by Google

**Sur l'acridine**, par **MM. C. GRAEBE** et **H. CARO** (1).

Nous avons rendu compte (2) d'une première note sur cette base, extraite par les auteurs de l'anthracène brut (portion du goudron de houille distillant de 300 à 360°). Pour purifier des quantités notables d'acridine, on la dissout dans l'acide chlorhydrique étendu et chaud, et on ajoute à la solution de l'acide chlorhydrique concentré, dans lequel le chlorhydrate d'acridine est peu soluble.

L'acridine libre est incolore, néanmoins en cristaux volumineux elle est brunâtre. Elle se sépare de sa solution aqueuse en larges aiguilles ou en lamelles, et de sa solution alcoolique en prismes bien déterminés, rhomboïdaux droits, surmontés d'un dôme, avec les faces a, b, p, q. Rapport des axes = 0,6556 : 1 : 0,3346. p : p = 113°30 ; p : b = 123°5 ; q : q = 143°,5 ; q : b = 108°30 (P. Groth). Aux propriétés déjà indiquées, nous ajouterons les suivantes : l'acridine $C^{12}H^9Az$ ou $C^{24}H^{18}Az^2$ a une réaction fortement alcaline et est douée d'une odeur spéciale qui se manifeste surtout à chaud. Elle est très-stable; l'acide nitrique la transforme en un dérivé nitré. A 200°, elle donne avec l'acide sulfurique un acide sulfoconjugué qui paraît être un acide trisulfureux. La potasse ne l'altère pas, même à 280°; à cette température, l'acide chlorhydrique est sans action. Les agents oxydants l'attaquent à peine. Le chlorate de potassium, en présence de l'acide chlorhydrique, l'attaque et fournit une substance rouge-brun. L'iodure d'éthyle s'y ajoute sans substitution L'amalgame de sodium l'attaque facilement.

L'acridine forme des sels peu stables en présence de l'eau, et ces sels forment deux séries. Les sels sont jaunes, et leurs solutions, lorsqu'elles sont incolores par transparence, sont d'un beau bleu par réflexion, ou vertes si la solution est concentrée.

*Sulfate d'acridine* $C^{24}H^{18}Az^2.H^2SO^4 + H^2O$. Aiguilles d'un jaune d'or ou prismes volumineux, s'effleurissant au-dessus de l'acide sulfurique. La dernière molécule d'eau se dégage vers 80 ou 100°, en même temps qu'un peu d'acridine, séparation qui a aussi lieu en petite quantité par l'ébullition de la solution. Il est peu soluble dans l'eau froide et dans l'alcool, assez soluble dans l'eau bouillante. On obtient un sel acide $(C^{24}H^{18}Az^2)^23H^2SO^4$, en aiguilles jaunes, par l'addition d'alcool à la solution acide du sel précédent. Ce sel acide est très-soluble et se transforme par l'eau en sel neutre.

*Chlorhydrate d'acridine* $C^{24}H^{18}Az^2,2HCl + 2H^2O$. Il cristallise de sa

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLVIII, p. 265. Juin 1871.

(2) *Bulletin de la Société chimique*, t. XIV, p. 415.



Digitized by Google

solution bouillante en longs prismes d'un jaune brunâtre ; il faut laver ces cristaux à l'acide chlorhydrique faible, l'eau pure leur enlevant de l'acide. Par la dessiccation sur l'acide sulfurique, ils s'effleurissent et deviennent jaunes. Les deux dernières molécules d'eau ne peuvent pas être chassées sans entraîner de l'acide chlorhydrique. Ce sel est beaucoup plus soluble à l'ébullition qu'à froid; il est peu soluble dans l'alcool et dans l'acide chlorhydrique.

Le *chloroplatinate* $C^{24}H^{18}Az^2.2HCl.PtCl^4$ forme un précipité cristallin composé d'aiguilles microscopiques, à peine solubles dans l'eau, décomposables à l'ébullition. Le *chloraurate* $C^{24}H^{18}Az^2.2HCl,2AuCl^3$ est un précipité cristallin jaune, insoluble dans l'eau. Le *chloromercurate* $C^{24}H^{18}Az^2.2HCl.HgCl^2$ est un précipité jaunâtre et insoluble.

*Chromate acide*. Précipité jaune, soluble dans beaucoup d'eau bouillante et s'en séparant en aiguilles d'un jaune orange, fort peu solubles dans l'eau froide. On utilise la formation de ce sel pour la purification de l'acridine. Chauffé, ce sel perd de l'acridine inaltérée et il reste de l'oxyde de chrome.

L'*azotate d'acridine* est soluble et cristallisable en aiguilles jaunes.

*Periodure d'acridine*. L'iodhydrate d'acridine en solution donne avec la teinture d'iode un précipité cristallin brun, soluble dans l'alcool bouillant, qui abandonne le sel $C^{24}H^{18}Az^2.2HI + I^2$. Ce sont des tables d'un rouge-brun foncé, peu solubles dans l'alcool froid. Leur solution alcoolique est précipitée par l'eau. L'eau bouillante décompose ce sel en donnant de l'iode libre et de l'iodhydrate d'acridine; l'acide sulfureux produit une décomposition analogue. Les auteurs ont également obtenu un periodure renfermant $I^4$ au lieu de $I^2$.

Lorsqu'on chauffe l'acridine avec de l'iodure d'éthyle, on obtient deux combinaisons. L'une, soluble dans l'eau et cristallisable en petites aiguilles rouges; l'autre, moins soluble et formant des aiguilles rougeâtres plus volumineuses. Ces sels se décomposent lorsqu'on les fait recristalliser, et le premier, qui paraît renfermer $C^{24}H^{18}Az^2.C^2H^5I$, se transforme facilement dans le sel peu soluble, avec mise en liberté d'acridine. Le second sel paraît renfermer $C^{24}H^{18}Az^2.2C^2H^5I$.

*Dérivés nitrés de l'acridine*. L'acridine est facilement attaquée par l'acide azotique de 1,45 de densité et donne, suivant la durée de l'action, les produits di- ou trinitrés. Ces deux produits se forment en général simultanément, et sont faciles à séparer, le second ne se combinant plus aux acides. Il suffit donc d'ajouter de l'eau au produit de la réaction. La *dinitracridine* reste dissoute à l'état d'azotate, la *tétranitracridine* se sépare à l'état d'un précipité jaune orange. On précipite

Digitized by Google

la première par l'ammoniaque et on la fait recristalliser dans l'alcool bouillant. Par le refroidissement, il se sépare des lamelles d'un jaune d'or et les eaux mères fournissent, par le repos ou par l'évaporation, des cristaux mamelonnés. Les lamelles sont de l'*α-binitracridine* facile à purifier par recristallisation; les seconds cristaux constituent la modification β.

*α-binitracridine* $C^{24}H^{16}(AzO^2)^2Az^2$. Elle fond à 214° et se sublime sans altération. Elle est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool froid et dans l'éther, soluble dans l'alcool bouillant et dans le chloroforme. Ses sels sont analogues à ceux de l'acridine, mais ne présentent pas la même fluorescence bleue. Le *sulfate* se sépare par refroidissement en aiguilles jaunes ou en prismes. Le *chlorhydrate* et l'*iodhydrate* forment des prismes solubles : il existe aussi un periodure.

β-*binitracridine*. Lamelles ou tables groupées en mamelons, très-solubles dans l'alcool bouillant, peu à froid, insolubles dans l'eau. Elle fond à 154°.

*Tétranitracridine* $C^{24}H^{14}(AzO^2)^4Az^2$. Se sépare par l'addition d'eau à la solution nitrique, à l'état d'un précipité rougeâtre, qu'on lave à l'eau et qu'on fait cristalliser dans l'acide acétique concentré, d'où il se dépose en tables d'un jaune rougeâtre. Elle est peu soluble dans l'alcool, l'éther et la benzine. Elle ne se combine pas aux acides.

*Hydracridine* $C^{24}H^{20}Az^2$. L'amalgame de sodium, en agissant sur les solutions d'acridine, donne deux produits insolubles dans l'eau et non combinables aux acides. Le mieux est d'opérer avec une solution alcoolique qu'on fait bouillir au réfrigérant ascendant. Il se sépare une substance blanche qui, après refroidissement, est mélangée de prismes incolores. Lorsque toute la base est réduite, on distille l'alcool, et on ajoute de l'eau acidulée au résidu pour dissoudre les dernières traces d'acridine. La masse insoluble étant alors traitée par l'alcool bouillant cède à celui-ci de l'hydracridine, qui cristallise par le refroidissement, tandis qu'il reste une substance blanche.

L'hydracridine est peu soluble dans l'alcool froid, soluble dans l'éther, insoluble dans l'eau. Elle fond à 169° et se sublime en prismes, en se décomposant légèrement. Lorsqu'on la fait passer à travers un tube chauffé au rouge, elle donne de l'acridine exempte d'hydracridine. Les acides chlorhydrique et sulfurique étendus ne l'attaquent pas. L'acide sulfurique concentré la dissout à froid et l'abandonne de nouveau par addition d'eau. Si l'on chauffe la solution sulfurique à 100° l'addition d'ammoniaque en sépare de l'acridine. L'acide chromique étendu la transforme en chromate d'acridine. L'amalgame de sodium

Digitized by Google

agit sur la solution bouillante en donnant la substance blanche que les auteurs nomment hydracridine insoluble. Chauffée à 200° avec de l'acide iodhydrique concentré, elle donne de l'iodhydrate d'acridine et d'une base liquide ou facilement fusible.

*Hydracridine insoluble.* La substance blanche formée en même temps que l'hydracridine n'a pas été obtenue à l'état de pureté; elle était toujours mélangée de globules de mercure métallique; mais le rapport du carbone à l'hydrogène y est le même que dans l'hydracridine. Ce composé est insoluble dans l'alcool, l'éther, la benzine, le sulfure de carbone et le chloroforme. La nitrobenzine bouillante la dissout, mais la transforme en acridine; il en est de même de l'acide sulfurique concentré. Chauffée, elle se volatilise en donnant un mélange d'acridine et d'hydracridine.

### Recherches sur l'essence de géranium indien, par M. O. JACOBSEN (1).

L'auteur a opéré sur deux échantillons de cette essence; l'un et l'autre renfermaient du cuivre, auquel ils devaient peut-être leur couleur verdâtre. L'un de ces échantillons (densité à 20° = 0,887) renfermait 8 % d'alcool; l'autre, un peu plus épais (densité 0,910), était falsifié par 20 % d'huile grasse et possédait une réaction acide due à la présence d'un peu d'acide valérianique.

L'essence de géranium, indépendamment de ces impuretés, est presque entièrement formée d'une huile $C^{10}H^{18}O$, bouillant à 232-233°, que l'auteur nomme *géraniol*. Ceci est en contradiction avec les indications de M. Gladstone, d'après lequel l'essence de géranium est formée de plusieurs corps qu'on ne peut séparer que difficilement par distillation.

Le géraniol est isomère avec le bornéol ainsi qu'avec le principe essentiel des huiles de cajeput, de houblon, de coriandre et d'osmiotopsis asteriscoïdes. C'est un liquide incolore, très-réfringent, inactif sur la lumière polarisée, insoluble dans l'eau, miscible à l'alcool et à l'éther; son odeur rappelle celle de la rose. Il ne se solidifie pas à −15°. Il ne s'altère que lentement à l'air et laisse alors à la distillation une masse visqueuse brune, existant aussi dans l'essence brute. Densité à 15° = 0,8851; à 21° = 0,8813.

Lorsqu'on chauffe le géraniol à 50° avec du chlorure de calcium cristallisé, puis qu'on expose le liquide filtré à −10°, on obtient une

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLVII, p. 232. Février 1871.

Digitized by Google

combinaison cristallisée $2C^{10}H^{18}O + CaCl^2$, décomposable par la chaleur et par l'eau.

L'action de la potasse fondue sur le géraniol donne naissance à de l'acide valérianique; cet acide se forme aussi en petite quantité par l'ébullition avec la baryte ou la potasse, ou par celle du permanganate. Traité par un mélange de bichromate de potasse et d'acide sulfurique, le géraniol fournit de l'acide valérianique qui distille, et de l'acide succinique.

L'acide azotique de 1,2 de densité attaque énergiquement le géraniol; il se forme des produits volatils, parmi lesquels la nitrobenzine et l'acide cyanhydrique, un acide résineux jaune et, par une ébullition prolongée, de l'acide oxalique, mais aucun acide correspondant à l'acide camphorique. Si l'on ne chauffe qu'à 80° et qu'on ajoute de l'eau avant que la réaction soit vive, on obtient divers produits liquides, camphrés, bouillant les uns plus haut, les autres plus bas que le géraniol.

Les acides se combinent au géraniol, avec élimination d'eau, en donnant des éthers correspondant à ceux que donne le bornéol.

Le *chlorure* $C^{10}H^{17}Cl$ se forme par l'action du gaz chlorhydrique sur le géraniol ou en chauffant celui-ci pendant longtemps, à 80°, avec de l'acide chlorhydrique aqueux. C'est un liquide jaunâtre, sans action sur la lumière polarisée, ne se solidifiant pas à 15°, d'une odeur camphrée et aromatique. Densité à 20° = 1,020. La distillation le décompose; il en est de même de la potasse alcoolique et de l'ammoniaque, qui agissent lentement à froid, rapidement à chaud. Le nitrate d'argent le décompose immédiatement d'une manière complète.

Le *bromure* et l'*iodure de géraniol* se forment par l'action, à froid, du bromure ou de l'iodure de potassium sur la solution alcoolique du chlorure; ce sont des liquides oléagineux denses, se décomposant plus facilement que le chlorure; l'iodure se colore à l'air. On obtient de même le *cyanure*, le *sulfocyanate*, le *valérianate*, le *cinnamate* et le *benzoate*. Les deux derniers se forment aussi lorsqu'on chauffe à 200° le géraniol avec les acides cinnamique ou benzoïque; ils sont épais, mais ne se solidifient pas à — 10°. Tous ces éthers se décomposent par la distillation.

L'*éther du géraniol* $C^{20}H^{34}O$ se forme lorsqu'on chauffe à 180-200° le chlorure de géraniol avec du géraniol ou 3 à 4 fois son poids d'eau; on l'obtient aussi en chauffant au bain-marie le chlorure avec de la potasse alcoolique. On rectifie le produit sur de la potasse solide; c'est un

Digitized by Google

liquide incolore, plus léger que l'eau, d'une odeur de menthe et bouillant à 187-190°.

On obtient un *sulfure* à l'état d'un liquide jaunâtre dense, d'une odeur désagréable, lorsqu'on chauffe le chlorure avec une solution alcoolique de sulfure de potassium. Ce sulfure n'est pas distillable, et il se décompose en donnant de l'acide sulfureux et l'hydrocarbure du géraniol. Ce sulfure donne avec le chlorure mercurique une combinaison insoluble dans l'alcool.

Le *géraniène* $C^{10}H^{16}$ se produit par l'action du chlorure de zinc sur le géraniol. C'est un liquide mobile, incolore, inactif, d'une odeur caractéristique, bouillant après rectification sur le sodium à 162-164°. Densité à 20° = 0,842. Il s'oxyde rapidement à l'air. Il donne un chlorhydrate liquide. On n'a pas pu en obtenir l'hydrate.

**Sur l'hématoxyline**, par **M. Fr. REIM** (1).

L'hématoxyline renferme, comme l'avait supposé Gerhardt, $C^{16}H^{14}O^6$, après dessication à 130°, et son produit d'oxydation, l'hématéine, $C^{16}H^{12}O^6$. Mais on n'en connaît pas de dérivés qui puissent rendre compte de sa constitution. C'est une matière à saveur sucrée, ne donnant presque que de l'acide oxalique par les agents oxydants, et qui n'est pas susceptible d'être nitrée. Elle ne donne pas de dérivés chlorés définis et ne se combine pas à l'hydrogène naissant. Le pentachlorure de phosphore l'attaque, mais les produits de décomposition ne fournissent aucun composé défini. Traitée par le chlorate de potasse et l'acide chlorhydrique, elle ne donne, de même, que des produits résineux. On arrive à des résultats tout aussi peu satisfaisants lorsqu'on la soumet à l'action de la poudre de zinc ou de l'acide iodhydrique.

Le *chlorure d'acétyle* attaque l'hématoxyline en donnant une masse sirupeuse jaune, d'où l'eau sépare des flocons caillebottés blancs. Ceux-ci sont solubles dans l'alcool chaud ou dans l'acide acétique, et leur solution concentrée se prend par le refroidissement en une bouillie de fines aiguilles soyeuses. Ces opérations doivent être conduites rapidement à cause de la coloration que ce corps prend au contact de l'air, quand il est humide. Séchés à 100°, ces cristaux ont donné à l'analyse des chiffres conduisant à la formule $C^{16}H^8(C^2H^3O)^6O^6$; il y a donc eu 6 atomes d'hydrogène remplacés par de l'acétyle, et on peut en conclure que les 6 atomes d'oxygène de l'hématoxyline y sont contenus à l'état d'hydroxyle.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 329 (1871), n° 6.

Digitized by Google

Le chlorure de benzoyle produit un dérivé analogue, mais beaucoup plus difficile à purifier.

Lorsqu'on ajoute quelques gouttes d'acide azotique concentré dans une solution de 1 p. d'hématoxyline dans 50 p. d'éther, il se produit une coloration jaune, puis brune, et il se dépose de petits cristaux d'un brun rouge. Ce composé se dissout dans l'eau bouillante et la solution se prend en gelée par le refroidissement. Cette gelée, séchée dans le vide, laisse un vernis feuilleté à reflets de cantharides. Ce corps ne cristallise pas non plus de sa solution alcoolique. L'ammoniaque et les alcalis le colorent en bleu-violet.

Les cristaux déposés de la solution éthérée renferment de l'eau qu'ils ne perdent qu'incomplétement à 100°; si l'on pousse la dessiccation à 130°, le composé devient plus foncé, en prenant une teinte verdâtre. C'est l'*hématéine* $C^{16}H^{12}O^6 + 3H^2O$; elle perd $2H^2O$ sur l'acide sulfurique et toute l'eau à 130°. La formation de l'hématéine par l'ammoniaque et l'air, observée par Erdmann, n'est due qu'à une oxydation pure et simple.

L'hématéine se transforme facilement de nouveau en hématoxyline. c'est ce qui a lieu par l'action du zinc et de l'acide sulfurique ou par celle de l'acide sulfureux.

L'hématoxyline, fondue avec 4 fois son poids de potasse, fournit de l'*acide pyrogallique* $C^6H^6O^3$.

L'auteur tire de ses expériences les conclusions suivantes :

1° L'hématoxyline ne possède pas la constitution des matières sucrées analogues à la phloroglucine;

2° Elle constitue un dérivé des matières dites aromatiques;

3° Elle se comporte comme une hydroquinone à l'égard des agents oxydants faibles, pour donner l'hématéine, qui présente avec elle les mêmes relations que la quinone avec l'hydroquinone;

4° Elle renferme 6 groupes hydroxyle.

Mais ces faits ne sont pas suffisants pour établir la formule de structure de l'hématoxyline.

L'hématéine $C^{16}H^{12}O^6$ diffère de l'alizarine $C^{14}H^8O^4$ par $C^2H^4O^2$; l'auteur veut tenter quelques expériences pour vérifier cette relation.

La combinaison qui se rapproche le plus de l'hématoxyline est la *brésiline* $C^{22}H^{20}O^7$, qui renferme $C^6H^6O$ en plus.

Bolley a fait voir que cette brésiline fournit de l'acide picrique par l'action de l'acide azotique, et ce produit ne se forme pas avec l'hématoxyline. Ceci semblerait indiquer que la brésiline est un dérivé phénique de l'hématoxyline. Il est à remarquer seulement que ce que

Digitized by Google

Bolley prenait pour de l'acide picrique est de l'acide styphnique (trinitrorésorcine d'après M. Schreder).

La brésiline fournit de la brésiléine cristallisée dans les mêmes circonstances qui donnent naissance à l'hématéine.

**Sur une nouvelle matière colorante bleue dérivée de l'ésérine, par M. PETIT (1).**

L'ésérine ou calabarine est exactement neutralisée par l'acide sulfurique étendu et additionnée d'ammoniaque. La liqueur mise au bain-marie devient successivement rouge, jaune, verte et bleue; évaporée à sec, elle laisse une substance d'un beau bleu, soluble dans l'eau et dans l'alcool, cristallisant en prismes allongés, teignant fortement la soie en bleu sans mordants.

La solution bleue traitée par les acides devient violet pourpre par transmission, et paraît rouge carmin et trouble par réflexion.

En traitant l'ésérine directement par l'ammoniaque, on obtient, au lieu de matière bleue, une matière verdâtre, beaucoup moins soluble et se dissolvant en rouge dans les acides.

**Action du chlorure de zinc sur la codéine, par MM. A. MATTHIESSEN et W. BURNSIDE (2).**

La morphine, traitée par le chlorure de zinc, perd de l'eau et se transforme en apomorphine, suivant des expériences encore inédites. Des essais furent faits pour préparer de même une apocodéine (codéine moins 1 moléc. d'eau).

Lorsqu'on chauffe du chlorhydrate de codéine avec une solution concentrée de chlorure de zinc à 170-180°, la codéine est décomposée. Par le refroidissement, il se sépare une masse goudronneuse brunâtre. C'est du *chlorhydrate d'apocodéine* presque pur. Pour purifier la base, ce sel fut redissous à plusieurs reprises dans l'eau, reprécipité par un excès d'acide chlorhydrique, puis décomposé par le carbonate de soude. Par un traitement à l'éther, on dissout l'*apocodéine* qui reste à l'état d'une masse gommeuse rougeâtre après l'évaporation de l'éther. Cette base renferme :

$$C^{18}H^{19}AzO^2 = C^{18}H^{21}AzO^3 - H^2O.$$

Elle est soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, presque insoluble dans l'eau. Le chlorhydrate d'apocodéine

$$C^{18}H^{20}AzO^2.HCl$$

(1) *Comptes rendus*, t. LXXII, p. 569.

(2) *Proceedings of the Royal Society*, t. XIX, p. 71. — *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLVIII, p. 131. Avril 1871.

Digitized by Google

est soluble dans l'eau, incristallisable, précipitable par un excès d'acide.

Les réactions de l'apocodéine sont à peu près les mêmes que celles de l'apomorphine; seulement la coloration rouge produite par l'acide nitrique est beaucoup plus stable. La base elle-même est beaucoup moins altérable que l'apomorphine, et d'une préparation plus sûre. Le chlorhydrate d'apocodéine est amorphe, tandis que celui d'apomorphine est cristallisable. L'action thérapeutique des deux bases est aussi différente; l'apomorphine est beaucoup plus énergique; toutes deux agissent comme émétiques.

On pouvait supposer que l'acide iodhydrique agirait sur la codéine pour lui enlever du méthyle et la transformer en morphine. Néanmoins, il ne se forme pas trace d'iodure de méthyle, mais on obtient l'iodhydrate d'une nouvelle base.

### Sur les periodures des alcaloïdes organiques, par M. JOERGENSEN (1).

Nous ne ferons que mentionner ce mémoire, d'une grande étendue, contenant un grand nombre de faits intéressants. Il date déjà du mois d'avril 1869, mais il n'avait été imprimé qu'en langue danoise. L'auteur en avait présenté un extrait à la Société chimique de Berlin. Nous avons rendu compte de cet extrait dans le *Bulletin de la Société chimique*, t. XIII, p. 179.

### Action du phosphore sur l'essence de térébenthine aérée, par MM. KOEHLER et SCHIMPF (2).

M. Personne a montré, par des expériences intéressantes, que l'essence de térébenthine ordinaire, contenant de l'oxygène et de l'eau, est un excellent contre-poison du phosphore; les auteurs confirment les résultats de M. Personne et considèrent l'action de l'essence de térébenthine oxygénée comme le résultat de la formation d'une combinaison phosphorée inoffensive et éliminable par les urines. Ce composé, déjà décrit par Jonas (3), s'obtient en ajoutant peu à peu à 1 kilogr. d'essence ordinaire portée à 40° cent. 25 grammes de phosphore. Il faut avoir soin d'enlever le matras du feu dès que le phosphore est fondu. On agite. Par le refroidissement, il se sépare d'abord un peu de phosphore en excès, qui passe rapidement à la modification rouge, puis

(1) *Journal für praktische Chemie*, nouv. sér., t. II, p. 433, et t. III, p. 145 et 328.

(2) *Dingler's Polyt. Journal*, t. CXCIX, p. 510.

(3) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. XXXIV, p. 238.

Digitized by Google

une matière cristalline qui augmente par l'évaporation du dissolvant. Le composé cristallin purifié par expression et dissolution dans l'alcool est blanc, à réaction acide, altérable à l'air, qui le convertit en une masse poisseuse contenant de l'acide phosphorique. Il est soluble dans l'alcool, l'éther, l'essence de pétrole, la benzine et les alcalis. Le sel de baryte de cet acide correspond à la formule $C^{30}H^{15}P^{2}O^{8}.Ba$. Vers 50°, l'acide térébenthophosphoreux fond et se décompose. Chauffé à 40° dans un courant d'hydrogène, il donne de l'hydrogène phosphoré spontanément inflammable. On a pu en administrer à des lapins de 0,03 à 0,3 gram. (en solution alcoolique) sans produire d'accident.

**Sur quelques dérivés de l'albumine, par M. O. LOEW (1).**

30 grammes d'albumine en poudre fine ont été ajoutés par petites portions à un mélange de 90$^{cc}$ d'acide nitrique fumant et de 270$^{cc}$ d'acide sulfurique concentré dans un vase soigneusement refroidi. Tout s'est dissous sans dégagement de vapeur nitreuse.

Au bout de dix heures, on a versé le mélange dans 15 fois son volume d'eau. Une portion de la matière albuminoïde est restée dissoute, mais des flocons volumineux se sont précipités; on les a lavés à l'eau froide, puis à l'eau chaude, et séchés. Ils ont donné une poudre jaune clair, douée d'une légère saveur amère, insoluble dans l'eau, dans des acides dilués et dans l'alcool, soluble dans les alcalis étendus, en donnant une liqueur rougeâtre qui se décompose par la chaleur. La composition du nouveau corps en fait un acide albumine-hexanitro-monosulfoné.

$$C^{72}\left\{\begin{matrix}H^{101}\\(AzO^{2})^{6}\\(SO^{3}H)\end{matrix}\right\}Az^{18}SO^{22}.$$

On l'a dissous dans l'ammoniaque, puis la solution a été saturée d'hydrogène sulfuré. La liqueur a été chauffée dans une fiole jusqu'à ce que tout le sulfhydrate se fût dégagé; on a filtré pour séparer le soufre, puis on a précipité par l'acide acétique. Le précipité, lavé à l'eau et à l'alcool, présenté la composition d'un acide albumino-hexamido-monosulfoné.

$$C^{72}\left\{\begin{matrix}H^{101}\\(AzH^{2})^{6}\\(SO^{3}H)\end{matrix}\right\}Az^{18}SO^{22}$$

C'est une poudre jaune-brun, presque insipide, insoluble dans les acides étendus, soluble dans l'acide chlorhydrique concentré et dans

(1) *Chemical News*, t. XXIII, p. 254.

Digitized by Google

les alcalis. Les solutions alcalines la décomposent à chaud en donnant de l'ammoniaque. Le nouveau corps est violemment attaqué par l'acide azotique avec production de vapeur nitreuses. L'auteur étudie le produit de la réaction de l'acide sulfurique sur l'albumine.

**Sur la leucine extraite des matières protéiques d'origine végétale, par MM. H. RITTHAUSEN et U. KREUSLER (1).**

Les auteurs ont extrait de la leucine d'un certain nombre de matières protéiques d'origine végétale ; en en faisant le dosage d'azote, ils ont remarqué que la leucine, même mélangée avec 120 fois son poids de chaux sodée, ne fournit pas la proportion exigée d'azote, et qu'il convient de la mélanger avec une certaine quantité de sucre de canne pour obtenir une décomposition complète. La leucine pure n'est pas précipitée par les nitrates de mercure, comme l'a indiqué R. Hoffmann ; ce n'est que lorsque la leucine n'a pas été complétement débarrassée d'acides glutamique et aspartique qu'il se forme un précipité.

Lorsqu'on fait bouillir une solution de leucine assez étendue pendant quelque temps avec un excès d'hydrate d'oxyde de cuivre, une partie de celui-ci se dissout et de petites écailles brillantes, d'un bleu-violet clair, se déposent pendant l'ébullition, le refroidissement et l'évaporation du liquide bleuâtre. Une partie de ce composé, qui renferme $3(C^6H^{13}AzO^2),2CuO$, exige 2517 p. d'eau froide pour se dissoudre.

Les auteurs ont analysé le produit qui se forme lorsqu'on fait bouillir une solution de leucine avec une solution d'acétate de cuivre et qu'a fait connaître M. Kohler sans en donner la composition (2) ; ils lui assigne la formule $7(C^6H^{13}AzO^2),4CuO$.

**Sur les acides aspartique et glutamique que renferment les produits de décomposition des matières protéiques, par MM. H. RITTHAUSEN et U. KREUSLER (3).**

Toutes les matières albuminoïdes d'origine végétale fournissent, lorsqu'on les décompose par l'acide sulfurique dilué, en outre de la tyrosine et de la leucine, des acides aspartique et glutamique. Les substances examinées ont été : la légumine des petits pois, des fèves de marais et de l'avoine, la caséine du gluten de froment, la conglutine des lupins et des amandes, la fibrine du maïs, la mucédine, un mé-

(1) *Journal für praktische Chemie*, nouv. sér., t. III, p. 307 (1871).
(2) *Bulletin de la Société chimique*. Nouv. sér., t. V, p. 390.
(3) *Journal für praktische Chemie*, nouv. sér., t. III, p. 314 (1871).

Digitized by Google

lange de glutine, de mucédine et de fibrine de gluten, préparé avec le gluten de froment; ces matières ont fourni l'un et l'autre acide.

Les proportions de ces acides sont très-variables, même quand on suit le même mode de traitement.

Les matières protéiques du gluten, y compris celles de la caséine du gluten, de la fibrine du maïs, de la conglutine du lupin et des amandes, fournissent de l'acide glutamique en abondance et de l'acide aspartique en moindre porportion; la légumine des légumineuses donne naissance à moins d'acide glutamique et à une plus grande quantité d'acide aspartique.

Les nombres suivants, tout en n'étant pas absolument rigoureux, donnent une idée de la proportion de ces acides.

| | Matières protéiques. | Acide aspartique. | Acide glutamique. |
|---|---|---|---|
| 100 p. en poids ont donné : | | | |
| 1. | Mucédine | non déterminé. | 25 % |
| 2. | Fibrine du maïs | 1,4 % | 10,0 |
| 3. | Mélange de glutine, de mucédine et de fibrine, | 1,1 | 8,8 |
| 4. | Caséine du gluten | 0,33 | 5,3 |
| 5. | Conglutine (du lupin) | 2,0 | 3,5 |
| 6. | Légumine (des fèves de marais) | 3,5 | 1,5 |

Ce tableau fait voir que les matières protéiques, se décomposant d'une manière diverse, diffèrent nécessairement entre elles; que le gluten du froment est la source la plus avantageuse d'acide glutamique, et que la conglutine, qu'on prépare facilement en grande quantité, convient à la préparation du même acide ainsi que de l'acide aspartique.

Il ressort des recherches de M. Kreusler (1) que les matières protéiques d'origine animale fournissent de l'acide aspartique en faible quantité et point d'acide glutamique; le premier est donc un produit de décomposition commun à toutes les matières protéiques, et se range à côté de la tyrosine et de la leucine.

(1) *Bulletin de la Société chimique*, t. XIII, p. 438.

Digitized by Google

## CHIMIE ANIMALE.

**Sur les excréments de chauve-souris, par M. O. POPP (1).**

D'après l'auteur, les excréments des chauve-souris d'Egypte renferment les 4 cinquièmes d'urée cristallisée. Les excréments des chauve-souris d'Europe (*Rhinolophus Hipposideras*), au contraire, ne renferment pas traces d'urée ni d'acide urique, mais des sels ammoniacaux. Ils paraissent principalement formés d'élythres d'insectes. La soude en extrait une matière humique brune. Il est probable que c'est grâce au climat chaud et sec de l'Egypte que les excréments des chauves-souris de ce pays renferment encore l'urée qui y était originairement contenue.

**Sur l'acide sarcolactique, par M. ERLENMEYER (2).**

L'auteur, en s'occupant de l'étude des isomères de l'acide lactique, a trouvé les faits suivants. D'après M. Engelhardt, le sarcolactate de zinc se dissoudrait dans 2,23 d'alcool chaud ou froid; l'auteur a constaté au contraire que ce sel était moins soluble dans l'alcool que dans l'eau; comme ces solutions présentent fréquemment le phénomène de la sursaturation, on pourrait expliquer de cette manière la grande solubilité signalée par M. Engelhardt. La transformation de l'acide sarcolactique en acide malonique opérée par M. Dossios par les agents d'oxydation ne lui a pas non plus réussi. Il n'a pu enfin, comme l'indique M. Wislicenus, précipiter d'une solution aqueuse concentrée, à l'aide de l'alcool, un sel cristallisé et un sel amorphe; il n'a obtenu que des cristaux très-fins, qui pendant la nuit se transformaient en poudre amorphe. Pour expliquer ces divergences, l'auteur se demande s'il n'existerait pas deux acides sarcolactiques dont l'un fournirait un sel de zinc soluble et de l'acide malonique, et annonce qu'il poursuit ses recherches dans cette voie.

**Sur une nouvelle base retirée de l'extrait de viande, par M. H WEIDEL (3).**

L'auteur a retiré de l'extrait de viande une base nouvelle, qu'il nomme *carnine* et à laquelle il attribue une part de l'efficacité de l'extrait comme aliment.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLVIII, p. 115. Avril 1871.
(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLVIII, p. 262. Mai 1871.
(3) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLVIII, p. 353. Juin 1871.

Digitized by Google

Pour préparer cette base, on dissout l'extrait de viande dans 5 à 6 parties d'eau chaude et on précipite la solution par l'eau de baryte concentrée, en évitant d'en ajouter un excès, puis on précipite la liqueur filtrée et refroidie par du sous-acétate de plomb. Ce précipité, qui est d'un brun clair, renferme presque toute la carnine à l'état de combinaison plombique qu'on peut séparer du précipité, grâce à sa solubilité dans l'eau bouillante. On filtre cette solution aqueuse et on y fait passer un courant d'hydrogène sulfuré, on filtre et on concentre à un petit volume. Par le repos, une partie de la carnine se dépose alors quelquefois à l'état de grumeaux cristallins très-colorés. On sépare ce premier dépôt et on ajoute de l'azotate d'argent, qui y produit un précipité abondant formé de chlorure d'argent et d'une combinaison argentique de la carnine, très-peu soluble dans l'ammoniaque et qu'on sépare par conséquent facilement du chlorure. Après l'avoir traitée par l'ammoniaque, on la lave à l'eau ; on la délaye dans de l'eau bouillante pour la décomposer par l'hydrogène sulfuré, puis on filtre de nouveau et l'on évapore. Il n'y a plus qu'à décolorer par le charbon la carnine qui se dépose alors, ce qui n'a pas lieu sans perte. Le rendement est d'environ 1 %.

La carnine est très-peu soluble dans l'eau froide, facilement soluble dans l'eau bouillante, d'où elle se dépose en grumeaux cristallins se desséchant en une masse crayeuse, légère et sans éclat. Elle est insoluble dans l'alcool et dans l'éther. Sa saveur, d'abord nulle, ne tarde pas à devenir amère. Elle est neutre, sa solution est précipitée par le sous-acétate de plomb, mais non par l'acétate, qui au contraire empêche la précipitation par l'acétate basique. Chauffée sur la lame de platine, elle brunit, puis brûle en répandant une odeur particulière et en laissant un charbon difficile à brûler.

Séchée à l'air, la carnine renferme $C^7H^8Az^4O^3$ ; elle perd son eau à 100-110°.

*Chlorhydrate de carnine* $C^7H^8Az^4O^3+HCl$. Il cristallise en belles aiguilles brillantes; mais une fois privé de son eau mère, et recristallisé dans l'eau, il forme un sédiment qui se transforme seulement peu à peu en aiguilles. Le *chloroplatinate* $C^7H^8Az^4O^3HCl + PtCl^4$ se sépare peu à peu à l'état d'une poudre cristalline d'un jaune d'or.

*Combinaison argentique.* Le nitrate d'argent donne dans les solutions de carnine un précipité floconneux blanc, insoluble dans l'acide azotique et dans l'ammoniaque. Séché à 100°, ce produit a pour composition $2(C^7H^7AgAz^4O^3) + AgAzO^3$.

La carnine, chauffée avec de l'acide iodhydrique concentré, donne

Digitized by Google

un dépôt d'iode, et les cristaux qui se forment par le refroidissement sont de l'iodhydrate de carnine, et non de l'iodhydrate de théobromine, qui aurait pu se former par réduction : en effet la théobromine renferme un atome d'oxygène de moins que la carnine.

L'eau de baryte concentrée et bouillante ne décompose pas la carnine.

Lorsqu'on ajoute de l'eau de brome à une solution bouillante de carnine, elle se décolore et il se produit un faible dégagement gazeux. Par la concentration au bain-marie, il se dépose des aiguilles brillantes et incolores qui constituent du *bromhydrate de sarcine* $C^5H^4Az^4O,HBr$. La sarcine contenue dans ce sel est identique avec celle de Strecker, avec cette différence qu'elle est précipitée par le sous-acétate de plomb, mais son précipité est soluble dans l'acétate neutre; c'est peut-être cette solubilité qui explique cette divergence.

L'acide azotique, de concentration moyenne, donne de même de l'*azotate de sarcine* $C^5H^4Az^4O.HAzO^3$. En même temps il se forme un peu d'acide oxalique et une petite quantité d'un corps jaune.

La carnine diffère de la sarcine par les éléments de l'acide acétique $C^2H^4O^2$ en plus; mais cet acide ou ses dérivés ne se forment pas en même temps que la sarcine par la décomposition de la carnine. Cette dernière se rapproche évidemment des combinaisons voisines de l'urée et de l'acide urique, telles que la théobromine, le caféine, la créatinine, et l'auteur représente sa formule par




L'auteur mentionne une réaction colorée de la sarcine qui permet de la caractériser facilement. Lorsqu'on la chauffe avec de l'eau de chlore et une trace d'acide azotique jusqu'à cessation de dégagement gazeux, puis qu'on évapore à sec, on obtient un résidu blanc qui, exposé dans une atmosphère d'ammoniaque, se colore en rouge. La carnine présente la même réaction, évidemment par suite de sa transformation en sarcine.

Les eaux de lavage du précipité plombique primitif de la carnine, en partant de l'extrait de viande, renferment de l'inosite, de l'acide lactique, un peu d'acide succinique et surtout une substance amorphe extractive, en partie soluble dans l'alcool. Quant aux eaux mères du

Digitized by Google

précipité plombique, on peut en séparer de la créatine et de la créatinine; elles renferment en outre des matières gélatineuses et dextriniformes, mais point de sarcine.

L'auteur termine en relatant des expériences, faites par M. Brücke, sur l'action physiologique de la carnine; leurs résultats varient beaucoup avec les dispositions spéciales de l'individu, et de nouvelles expériences sont nécessaires pour déterminer le rôle physiologique de la carnine, qui paraît, en général, diminuer les pulsations.

---

## CHIMIE TECHNOLOGIQUE.

**Sur le fer et l'acier brûlés, par MM. W.-M. WILLIAMS** (1).

Les métallurgistes anglais donnent ce nom au fer devenu défectueux par le rechauffage. Ce fer est cassant, à texture cristalline au lieu de la texture fibreuse qui caractérise le fer de bonne qualité. Lorsqu'on recuit l'acier qui a été trempé au rouge-blanc, il reste cassant; néanmoins on peut lui rendre sa souplesse en le forgeant ou le laminant. L'acier brûlé présente dans sa cassure un grain cristallin grossier et des taches rondes qu'on nomme *œils de crapaud* (toads eyes).

L'auteur a observé les conditions dans lesquelles se produisent ces accidents, et il a trouvé que le fer brûlé renferme de l'oxyde de fer disséminé dans sa masse; quant à l'acier, il est devenu moins riche en carbone. Ces phénomènes, dans les deux cas, sont le résultat d'une oxydation due à l'absorption du gaz oxygène par le fer au rouge, absorption qui a été démontrée par les travaux de MM. Deville et Troost et de Graham. Dans l'acier, le fer est protégé de l'oxydation par le carbone qu'il renferme, et il se forme principalement de l'oxyde de carbone. Si l'acier est porté à la température la plus favorable à l'endosmose de l'oxygène, si on le refroidit brusquement, on conçoit que cet oxyde de carbone produise un effet moléculaire dont les résultats sont ces œils de crapaud. Cette opinion se trouve appuyée par ce fait qu'on peut améliorer l'acier brûlé par le martelage ou le laminage.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 357 (1871), n° 6.

Digitized by Google

**Sur l'absorption du soufre par l'or et sur l'influence du soufre dans l'amalgamation, par M. W. SKEY (1).**

Certains échantillons d'or natif s'amalgament très-difficilement; de là une perte dans l'exploitation. L'auteur fait voir qu'une légère couche de composé sulfuré se trouve à la surface de tels minerais, et qu'en plongeant un instant de l'or pur dans le gaz sulfhydrique ou dans les sulfures alcalins, on le rend incapable de s'unir au mercure.

Les échantillons naturels ou artificiels qui refusent de s'amalgamer reprennent cette propriété lorsqu'on les chauffe avec du cyanure de potassium ou des agents oxydants énergiques. Le cyanure de potassium, dans les deux cas, renferme du soufre décelable par le nitro-prussiate. M. Skey pense que le soufre se trouve à l'état de sulfure à la surface de l'or. Il propose de traiter les minerais sulfurés par le chlorure de chaux avant l'amalgamation, ou bien de se servir de l'amalgame de sodium de M. Crookes, dont l'action particulièrement avantageuse se trouve ainsi expliquée.

**Sur la réduction de quelques métaux par les sulfures métalliques, par M. W. SKEY (2).**

L'auteur, reprenant les expériences de M. Wilkinson sur la formation des pépites d'or, fait voir que la galène précipite l'or de son chlorure et que le dépôt continue à s'effectuer sur l'or lui-même. La plupart des sulfures métalliques, qu'on trouve si fréquemment dans la nature, agissent de même. Le métal se dissout, et le soufre s'oxyde, pendant que l'or se dépose par voie électrolytique. Les arséniures et sulfarséniures agissent de la même façon. Il n'y a pas besoin de faire intervenir l'influence de matières organiques. Le nitrate et l'acétate d'argent sont réduits par la galène et la chalcopyrite, mais non pas en présence de l'ammoniaque, même à chaud. L'argent réduit offre des arborescences tout à fait semblables à celles de l'argent natif. Les sels de mercure ne sont pas réduits à l'état métallique par les sulfures : il se forme seulement un sel mercureux. Les sels de cuivre ne sont pas réduits. Les sels ferriques sont ramenés au minimum.

En solutions alcalines, l'oxyde d'or est réduit par la galène, etc., mais le sulfure d'or n'est pas décomposé.

(1) *Chemical News*, t. XXIII, p. 277.

(2) *Chemical News*, t. XXIII, p. 232.



Digitized by Google

**Sur la constitution de l'outremer**, par **M. W. STEIN** (1).

L'auteur démontre : 1° que l'outremer bleu renferme de l'acide sulfureux et point d'acide hyposulfureux, et que ni l'un ni l'autre ne sont essentiels à sa constitution; 2° qu'il contient du sulfure d'aluminium et point de sulfure de sodium.

En effet, chauffé avec du sulfate de cuivre neutre, l'outremer fournit exclusivement du sulfure de cuivre ; s'il renfermait de l'acide hyposulfureux, il se formerait en outre de l'acide sulfureux dans cette réaction.

L'outremer, traité par le sulfate de cuivre, devrait, s'il renfermait des polysulfures, fournir du soufre libre à côté du sulfure de cuivre; mais l'expérience fait voir qu'il n'en est rien.

Il n'existe pas de monosulfure de sodium dans l'outremer, car on sait que ce corps colore en jaune ou jaune-rouge les silicates avec lesquels on le fond ; comme l'outremer n'a en aucune manière cette coloration, on doit admettre qu'il ne renferme pas ce composé. On est donc réduit à admettre qu'il contient du sulfure d'aluminium.

L'outremer peut se former par l'action du silicate d'alumine anhydre sur le sulfure de sodium anhydre à l'abri de l'air; comme il renferme en même temps du silicate d'alumine et du silicate de soude, il a dû se séparer une quantité correspondante de sodium du soufre pour se combiner à l'oxygène, qu'il n'a pu enlever à l'un des composants du silicate d'alumine que par une double décomposition. Ce n'est pas la silice, car on sait qu'on peut faire de l'outremer sans son intervention; ce doit donc être l'alumine, qui du reste, fondue avec du sulfure de sodium, donne naissance à du sulfure d'aluminium.

Un autre argument en faveur de l'existence du sulfure d'aluminium dans l'outremer est la formation du chlorure d'aluminium, lorsqu'on fait agir le chlore à une haute température sur l'outremer.

L'auteur a fait des expériences en vue de bien déterminer quelle est la couleur du sulfure d'aluminium; Berzelius dit qu'il est une masse noire; Vincent (2) l'a obtenu sous la forme d'une poudre noire. Suivant M. Frémy (3) le sulfure d'aluminium présente l'aspect d'une masse vitreuse fondue.

Voici les expériences de l'auteur sur ce sujet : en brûlant de l'aluminium en feuilles dans de la vapeur de soufre, on a obtenu une seule

(1) *Journal für praktische Chemie*, nouv. sér., t. III, p. 38 (1871).

(2) *Institut*, p. 31 (1858).

(3) *Annales de Chimie et de Physique*, [3] t. XXXVIII, p. 312.

Digitized by Google

fois le sulfure avec les propriétés décrites par Berzelius; en faisant passer de la vapeur de soufre sur de l'aluminium contenu dans une nacelle en porcelaine placée dans un tube en porcelaine fortement chauffé, on a obtenu du sulfure fondu jaunâtre, d'une texture cristalline, feuilletée en certains endroits. Chauffé dans une atmosphère d'azote, ce sulfure a perdu du soufre en devenant gris-blanc et en prenant la composition $Al^2S^3$.

Par la fusion d'un mélange d'alumine, de carbonate de soude et de soufre on a obtenu le sulfure sous la forme de poudre noire. Par l'action du sulfure de carbone sur l'alumine on a préparé à une haute température le sulfure fondu, une fois incolore avec un enduit noir terne, une autre fois jaunâtre avec une enveloppe mince de l'apparence du graphite. A une température moins élevée, il s'est toujours produit une poudre noire amorphe.

Ces faits prouvent qu'il existe deux modifications du sulfure d'aluminium. L'outremer n'est pas une véritable combinaison chimique, et sa composition n'est pas constante; la coloration bleue est indépendante de la composition chimique, elle est due *au rôle optique* des parties qui entrent dans le mélange. Au point de vue pratique, la composition chimique est très-importante en ce sens qu'elle rend possible la formation d'une couleur aussi belle que solide.

Lorsque les conditions optiques existent, la couleur bleue prend naissance avec les matériaux les plus divers. C'est ainsi que du noir de fumée très-fin, mélangé en proportion convenable avec du lait, donne du bleu. D'autres exemples sont cités encore par l'auteur, et ont tous cela de commun qu'une masse blanchâtre trouble, mélangée *optiquement* avec un corps noir, fournit du bleu. L'outremer, suivant l'auteur, est une masse blanche avec laquelle est mélangé du sulfure d'aluminium noir à l'état de division moléculaire.

On se fait une idée de l'extrême division du sulfure d'aluminium en se reportant à la formation de celui-ci; en effet, chacune de ses molécules prend naissance au milieu d'une molécule d'alumine et est entourée de trois molécules de soude, qui se produisent en même temps et se combinent avec la silice en un sel basique, se concrètent et enveloppent tout le groupe.

L'auteur termine son mémoire par les observations suivantes sur l'outremer blanc et vert.

MM. Ritter et Stolzel, dit-il, ont fait voir que l'outremer vert renferme moins de soude que le bleu, et celle-ci moins que le blanc, et que l'outremer bleu contient moins de soufre que le vert.

Digitized by Google

Il semble donc que l'outremer blanc contient une certaine quantité de monosulfure de sodium qui, lorsque l'outremer devient vert, se transforme en bisulfure de sodium. L'outremer bleu ne renferme pas de bisulfure de sodium.

Le sulfure de sodium, qui est rouge de sang, possède donc une couleur complémentaire du bleu et peut donc l'éteindre.

L'outremer vert se forme aux dépens du blanc par suite de la transformation du monosulfure de sodium en bisulfure ; l'union optique du blanc et du jaune produit la coloration verte.

**Sur la détermination quantitative du tannin dans l'écorce de chêne, par M. NEUBAUER (1).**

Le procédé auquel l'auteur donne la préférence est celui de Lœventhal, légèrement modifié, et qui consiste à décomposer le tannin par le permanganate de potasse en présence de l'indigo, dont la décoloration indique la fin de l'opération. On a souvent fait l'objection à ce procédé, que les matières qui accompagnent le tannin dans l'écorce de chêne sont attaquées par le permanganate. L'auteur propose de titrer d'abord toutes les matières oxydables, puis d'opérer un second titrage après avoir enlevé le tannin à la décoction par le charbon animal. Les liqueurs nécessaires à ce titrage sont préparées comme il suit :

*Solution d'indigo.* — On dissout 30 gram. de carmin d'indigo en pâte dans de l'eau froide, on étend à 1 litre, on filtre, on chauffe à 70° pendant une heure et on conserve la solution dans des flacons de 240 cent. cubes bien bouchés. Lorsqu'on étend 20 cent. cubes de cette solution de 750 cent. cubes d'eau et de 10 cent. cubes d'acide sulfurique, la couleur bleue doit devenir jaune-vert, puis jaune pur par l'addition du permanganate ; s'il se produit des nuances rougeâtres, la solution doit être rejetée.

*Solution de tannin.* — On dissout 2 gram. de tannin pur, séché à 100°, dans un litre d'eau ; le mieux est de conserver cette solution dans des petits flacons de 15 cent. cubes après l'avoir maintenue pendant longtemps à 70° ; de cette manière elle ne s'altère pas par la moisissure.

*Permanganate.* — On prépare une solution correspondant à $0^{gr},002$ de tannin par 1 cent. cube (on dissout 10 gram. de sel cristallisé dans 6 litres d'eau). On peut titrer ce permanganate par de l'acide oxalique à l'aide d'une solution de $6^{gr},3$ de cet acide dans 1 litre d'eau. D'après les déterminations de l'auteur, 15 mol. de cet acide exercent sur le

(1) *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. x, p. 1 (1871).

Digitized by Google

permanganate la même action que 2 mol. de tannin (63 gram. ac. oxalique correspondant ainsi à 41gr,2 de tannin).

Ces solutions étant préparées, on observe la quantité de permanganate qu'exigent 20 cent. cubes de la solution d'indigo (étendue de 750 cent. cubes d'eau et de 10 gram. d'acide sulfurique étendu) pour être décolorés, puis on fait le même essai en ajoutant à l'indigo 10 cent. cubes de la solution de tannin.

Pour faire l'essai d'une écorce de chêne, on pèse 20 gr. d'écorce, bien pulvérisée et séchée à 100°, qu'on traite par 1 litre d'eau; on prend 10 cent. cubes de cet extrait qu'on étend de 750 cent. cubes et auxquels on ajoute ensuite 70 cent. cubes d'indigo, et l'on titre cette liqueur.

Parmi les substances qui accompagnent le tannin dans l'écorce, il en est qui n'agissent pas en solution étendue sur le permanganate, tels sont le sucre, l'acide acétique, l'acide citrique, l'acide malique, la gomme, l'urée, etc. Il n'en est pas de même pour l'acide pectique qui est oxydé par le permanganate, comme l'a constaté l'auteur sur de l'acide pur. Mais il est facile d'en tenir compte, car il n'est pas précipité de la liqueur par le noir animal, tandis que le tannin l'est complétement; en titrant donc une seconde fois après cette opération, et défalquant du volume de permanganate ajouté la première fois celui qu'il a fallu ajouter dans le second titrage, on a celui qui correspond au tannin.

Cette méthode donne de bons résultats, mais elle ne s'applique qu'au tannin de l'écorce de chêne, et non aux tannins qui renferment en même temps de l'acide gallique, comme par exemple le sumac. D'après l'auteur, le procédé de Loew qui consiste à débarrasser le tannin de l'acide pectique, en reprenant par l'alcool le résidu de l'évaporation de la solution aqueuse, donne des résultats fautifs, l'alcool ne redissolvant pas tout le tannin.

La méthode d'essai du tannin, recommandée par Wagner, est défectueuse; elle repose sur la précipitation de la solution de tannin, aiguisée d'acide sulfurique, par le sulfate de cinchonine; or le tannate de cinchonine est soluble dans l'acide sulfurique faible et même dans l'acide acétique.

### Action de la lumière sur le caoutchouc, par M. WHARTON SIMPSON (1).

Swan a montré que le caoutchouc éprouve sous l'influence de la lumière une modification spéciale. Une feuille mince de caoutchouc,

(1) *Dingler's Polytechn. Journal*, t. CXCIX, p. 511.

Digitized by Google

portée sur une pierre lithographique et exposée à la lumière, communique à la pierre la propriété de retenir l'encre grasse aux points insolés. On peut tirer parti de ce fait pour un nouveau procédé lithographique. A cet effet, on imbibe une feuille de papier avec une solution de caoutchouc dans la benzine; cette feuille est insolée au-dessous d'une épreuve négative, puis portée sur une pierre.

D'après Swan, le caoutchouc ordinaire perd par l'insolation sa solubilité dans la benzine et l'essence de térébenthine, mais devient soluble dans l'alcool.

### Perfectionnements apportés à l'emploi de l'indigo dans l'impression et la teinture, par MM. Paul SCHUTZENBERGER et Félix de LALANDE (1).

Les points principaux du brevet consistent dans l'application de l'indigo sous forme de couleur vapeur et dans l'emploi des hydrosulfites alcalins pour la réduction de ce corps.

Les couleurs vapeur s'obtiennent en imprimant un mélange épaissi d'indigo blanc ou d'indigotate métallique et d'un sel à réaction alcaline dont la base est capable de dissoudre l'indigo blanc, notamment des carbonates ou bicarbonates de potasse ou de soude. Le tissu séché est soumis à l'action de la vapeur, qui détermine la dissolution de l'indigo blanc, et partant, sa fixation par teinture locale. Un lavage ou, au besoin, un passage en bain de bichromate suffisent pour terminer l'opération.

La fixation de l'indigo comme couleur vapeur peut permettre son application concurremment avec d'autres couleurs et donner lieu ainsi à des genres nouveaux.

Les hydrosulfites (2) jouissent de la propriété de réduire avec énergie, même à froid, l'indigo en présence des alcalis ou des terres alcalines. La cuve que l'on forme ainsi peut être obtenue en quelques minutes et très-concentrée. On peut l'utiliser pour la teinture, s'en servir pour maintenir les cuves au même degré de concentration, et pour préparer l'indigo réduit.

(1) Brevet du 23 octobre 1871.

(2) *Bulletin de la Société chimique*, nouv. série, t. XII, p. 121.

Digitized by Google

**Mordant alumineux exempt de fer, par M. H.-C. HAHN (1).**

Les mordants à base d'alumine, pour rouge de garance en impression, doivent être exempts de fer; car les mordants ferrugineux donnent des violets.

Les sels d'alumine préparés en partant de l'alun contiennent toujours du fer.

M. Hahn se sert de la cryolithe (fluorure d'aluminium et de sodium) pour obtenir son mordant alumineux exempt de fer.

On broie finement à l'eau 100 parties de cryolithe, qu'on mélange avec environ 88 parties de chaux calcinée, éteinte préalablement et dont on fait un lait assez étendu. On met le tout dans une cuve en bois exempte d'attaches de fer, et on fait bouillir à la vapeur. La masse forme, quand la décomposition est complète, environ 1000 parties.

Le fluorure de calcium se dépose, la liqueur claire est décantée. On lave le fluorure de calcium; les premières eaux de lavage sont ajoutées à la liqueur décantée jusqu'à ce qu'elle marque 10° Baumé.

Les secondes eaux servent à broyer la cryolithe.

La solution d'aluminate de soude est neutralisée par l'acide pyroligneux. Après éclaircissage de la liqueur, on décante et on évapore. On a ainsi l'acétate d'alumine pur.

**Teinture de coton en bleu opale (2).**

Les fils ou les tissus sont rincés au préalable dans une solution étendue de carbonate de soude (cristaux) afin de saturer l'acide du blanchiment, puis passés ensuite dans un bain de savon chaud et très-concentré, dans lequel on a émulsionné de l'huile dans les proportions de :

Eau 100 litres,
Savon 8 kil.,
Huile 2 kil.

On les tord, les sèche et les plonge dans une dissolution d'acétate d'alumine, ou mordant rouge des indienneurs, à une concentration de 4 à 5°; on tord et sèche de nouveau, puis on rince à l'eau chaude.

On teint alors dans la dissolution de bleu opale dans l'eau, que l'on acidule avec l'acide acétique; la température ne doit pas dépasser 40 ou 50°.

On rince et on sèche.

Le bain de savon peut être remplacé par les bains blancs employés dans la teinture en rouge turc.

(1) *Moniteur de la Teinture.* Août 1871, p. 230.

(2) *Moniteur de la Teinture* (1871), p. 217.

Digitized by Google

### Sur une nouvelle classe de matières colorantes, par M. Ad. BAEYER (1).

GALLÉINE et GALLINE. Lorsqu'on chauffe de l'acide pyrogallique avec de l'acide ou de l'anhydride phtalique, la masse fondue se colore en rouge et devient à peu près opaque. L'eau la dissout à chaud avec une couleur rouge foncé, et laisse déposer par le refroidissement des cristaux grenus d'une nouvelle matière colorante que l'auteur nomme *galléine*. On chauffe 1 partie d'anhydride phtalique et 2 parties d'acide pyrogallique pendant quelques heures à 200°, jusqu'à ce que le mélange s'épaississe ; on dissout dans l'alcool bouillant et l'on ajoute de l'eau à la solution filtrée : la galléine se précipite et on la fait recristalliser dans l'alcool bouillant faible, d'où elle se dépose en cristaux verts ou à l'état d'une poudre rouge. Elle renferme $C^{18}H^{14}O^7$, et résulte d'une déshydratation de l'acide pyrogallique :

$$3C^6H^6O^3 - 2H^2O = C^{18}H^{14}O^7.$$

Elle est brune par réflexion et bleue par transmission. Elle n'est que très-peu soluble dans l'éther, qu'elle ne colore pas. La potasse la dissout avec une coloration bleue, l'ammoniaque avec une coloration violette ; la coloration bleue de la solution potassique s'altère rapidement. Elle colore les tissus mordancés à la manière du bois rouge, et présente du reste une grande analogie avec l'hématéine ; et M. Reimi a montré que cette dernière fournit de l'acide pyrogallique par sa fusion avec la potasse. De même que l'hématéine fournit de l'hématoxyline par réduction, et se régénère de nouveau par oxydation, la galléine en solution acide donne, par les agents réducteurs, de beaux cristaux d'un corps incolore, la *galline*, qui, arrosée d'ammoniaque, régénère la galléine. Peut-être la formule de l'hématéine $C^{16}H^{12}O^6$ doit-elle se représenter par les rapports $C^{24}H^{18}O^9$ qui représentent, comme la galléine, de l'acide pyrogallique, moins de l'eau :

$$4C^6H^6O^3 - 3H^2O = C^{24}H^{18}O^9.$$

La *brésiline* paraît avoir une constitution analogue :

$$3C^6H^6O^3 - 3H^2O = C^{18}H^{12}O^6.$$

Toutefois la réaction qui produit la galléine a besoin d'être approfondie ; tandis qu'elle se forme sous l'influence des acides phtalique, trimésique, pyromellitique et prehnique et de l'essence d'amandes amères, les acides téréphtalique, benzoïque, oxalique et succinique ne la produisent pas, non plus que les agents déshydratants ordinaires.

Lorsqu'on fait bouillir la galléine avec de l'acide sulfurique étendu

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 457 555 (1871), nos 8 et 10.

Digitized by Google

et du zinc, sa couleur devient d'un jaune-rouge clair; la liqueur filtrée est limpide et laisse déposer, par le refroidissement, des gouttelettes oléagineuses, qui cristallisent peu à peu. Ces cristaux se dissolvent aisément dans l'éther sec, mais bientôt il se sépare des cristaux volumineux, blancs et brillants, ne se redissolvant que difficilement dans l'éther et devenant opaques à l'air, en se transformant en une poudre rougeâtre. Il vaut mieux remplacer l'éther par une solution chaude d'acide pyrogallique qui, par le refroidissement, laisse déposer des rhomboèdres ou des prismes brillants. Cette nouvelle substance, qui est la *galline*, renferme $C^{18}H^{16}O^6$. Elle est soluble dans l'eau bouillante et dans l'alcool, peu soluble dans l'eau froide. La galline colore les tissus mordancés comme la galléine.

Céruléine et Cérauline. Si l'on chauffe à 200° la galléine avec 20 p. d'acide sulfurique concentré, la solution brune prend une teinte verdâtre. La réaction est terminée lorsque la solution donne avec l'eau des flocons bruns et une solution incolore. On recueille ce précipité et on le lave à l'eau bouillante, puis on le dessèche au bain-marie. On obtient ainsi une masse noir bleuâtre, qui est la *céruléine*. Celle-ci, séchée à 180°, renferme $C^{18}H^{10}O^6$. Chauffée, elle se charbonne en donnant un léger sublimé blanc; avec la poudre de zinc, elle donne un hydrocarbure analogue au chrysène. L'acide sulfurique chaud la dissout avec une couleur olive, et l'abandonne par le refroidissement, en mamelons durs. Elle est très-peu soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, un peu plus dans l'acide acétique. L'aniline bouillante la dissout avec une coloration bleu-indigo; cette solution, additionnée d'acide acétique, colore la laine en indigo. La potasse donne une solution verte inaltérable à l'air, et les terres fournissent des laques vertes. Elle teint en vert les tissus mordancés à l'alumine, et cette teinture supporte très-bien le savon.

La céruléine se transforme par réduction en *céruline* soluble dans l'éther. Cette solution éthérée présente une fluorescence verte. Cette fluorescence s'observe aussi avec le produit brut de la réduction de la galléine. Le meilleur réducteur pour la céruléine est l'ammoniaque et la poudre de zinc : la solution verte se colore en orange, mais sa surface se réoxyde rapidement à l'air en redevenant verte. La céruléine présente une grande ressemblance avec le lo-kao ou vert de Chine, qui produit des réactions analogues.

Fluorescéine et Fluorescine. L'anhydride phtalique agit sur la résorcine à peu près comme sur l'acide pyrogallique. Le produit dissous dans l'alcool donne avec l'eau un précipité floconneux jaune. Ce corps

Digitized by Google

donne, avec l'ammoniaque, une solution rouge douée d'une fluorescence verte très-belle. La *fluorescéine* colore la laine et la soie en jaune, sans mordant. L'ammoniaque et la poudre de zinc la transforment en *fluorescine* qui peut de nouveau être ramenée à l'état de fluorescéine par l'acide chromique.

### Sur les combinaisons azoïques de la résorcine, par M. P. WESELSKY (1).

Quelques-uns des produits décrits dans ce mémoire constituent de véritables matières colorantes, dont l'industrie, suivant l'auteur, pourra un jour tirer parti. Le point de départ de cette série de combinaisons est la *diazorésorcine*, qui se produit par l'action de l'acide azoteux sur la résorcine en solution éthérée et qui, par l'action de l'acide nitrique, fournit la *tétrazorésorcine*.

Diazorésorcine $C^{18}H^{12}Az^2O^6$. Cristaux grenus bruns, à éclat métallique, peu solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et dans l'acide azotique. Les alcalis la dissolvent avec une magnifique coloration bleu-violet. Sa formation a lieu d'après l'équation :

$$3C^6H^6O^2 + Az^2O^3 = C^{18}H^{12}Az^2O^6 + 3H^2O.$$

*Diazorésorufine* $C^{36}H^{18}Az^4O^9$. Poudre brun-rouge cristallisant dans l'acide chlorhydrique concentré en petits grains foncés et brillants. A peu près insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, se corps se dissout dans l'acide sulfurique concentré, avec une couleur cramoisie; l'eau le reprécipite de cette solution. Les alcalis le dissolvent avec la même couleur, et les solutions étendues présentent une fluorescence rouge cinabre. Ce corps se forme par l'action des acides sulfurique ou chlorhydrique concentrés sur la diazorésorcine,

$$2C^{18}H^{12}Az^2O^6 - 3H^2O = C^{36}H^{18}Az^4O^9.$$

*Chlorhydrate d'hydro-diazorésorufine* $C^{36}H^{18}Az^4O^9H^{12} + 3HCl$. La diazorésorcine ou la diazorésorufine, chauffées avec de l'étain et de l'acide chlorhydrique, donnent une solution verdâtre qui laisse déposer des lamelles brillantes ou des aiguilles d'un vert clair, solubles dans l'eau bouillante, l'alcool et l'éther. Exposés à l'air, ces cristaux prennent un aspect cuivré. Chauffés dans un courant d'air, ils perdent de l'acide chlorhydrique et s'oxydent en donnant de la diazo-résorufine. Le chlorure ferrique, les hypochlorites, etc., produisent cette oxydation immédiatement.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 613, n° 11.

Digitized by Google

Ce chlorhydrate s'unit à la diazorésorufine en donnant une solution d'un bleu foncé d'où la combinaison se dépose en aiguilles brillantes vert bouteille.

*Chlorhydrate de déhydro-diazo-résorcine*

$$C^{18}H^{13}Az^2Cl^3O^5 = C^{18}H^{12}Az^2O^6 - H^2O + 3HCl.$$

Il se forme, en même temps qu'un dérivé acétylique résineux, par l'action à 100° du chlorure d'acétyle sur la diazorésorcine. Ce sont des lamelles ressemblant à l'or mussif, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool avec une couleur jaune paille et dans les alcalis avec une belle couleur violette. L'acide azotique transforme à froid ce corps en flocons rouge brique, et à chaud en lamelles pourpres solubles dans l'alcool avec une fluorescence rouge brique. Ces corps sont de belles matières colorantes et le premier présente cette particularité, que la fluorescence de sa solution ammoniacale persiste sur la soie.

Tétrazorésorcine. Le *nitrate* $C^{18}H^6Az^4O^6 + 3AzO^3$ se forme d'après les équations :

1) $C^{18}H^{12}Az^2O^6 + Az^2O^3 = C^{18}H^6Az^4O^6 + 3H^2O$
Diazorésorcine. Tétrazorésorcine.

2) $C^{18}H^6Az^4O^6 + 3Az^2O^5 = [C^{18}H^6Az^4O^6 + 3AzO^3] + 3AzO^2$ (1)

Ce sel forme des aiguilles brillantes, d'un rouge grenat, à éclat métallique, solubles dans l'eau, l'éther et surtout l'alcool. Les solutions sont d'un bleu indigo.

*Nitrate de tétrazorésorufine* $C^{36}H^6Az^8O^9 + 3AzO^3$. Ce sel dérive de la diazorésorufine comme le précédent de la diazorésorcine. Il renferme de l'eau de cristallisation et ressemble, ainsi que ses solutions, au permanganate de potasse. Déshydraté, il est rouge brique et sans éclat. L'eau bouillante et les alcalis le décomposent en donnant une solution brune d'où les acides précipitent des flocons ulmiques.

*Nitrate de dihydro-tétrazorésorufine* $C^{18}H^6Az^4O^6.H^2 + 3AzO^3$. C'est le premier produit de l'action de l'hydrogène naissant sur le sel précédent qui se dédouble en fixant $3H^2O + H^4$. La solution alcoolique rouge cerise l'abandonne en aiguilles. L'oxydation le ramène à l'état de nitrate de tétrazorésorufine.

*Chlorhydrate d'hydramido-tétrazorésorufine* $C^{36}H^{43}Az^{14}Cl^9O^9$. Produit final de l'action de l'étain et de l'acide chlorhydrique sur les combi-

(1) Les formules de ce nitrate et des suivants sont incompréhensibles. L'auteur n'en donne du reste pas d'analyses et n'en décrit pas la préparation. E. W.

Digitized by Google

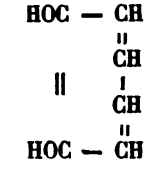
naisons tétrazoïques précédentes. Longues aiguilles incolores, rougissant à l'air, solubles dans les alcalis avec une belle coloration bleue. Sa solution ammoniacale brunit par l'action d'un courant d'air et laisse déposer des cristaux verts.

*Hydro-imido-tétrazorésorufine* $C^{36}H^{28}Az^{14}O^9 = C^{36}H^{22}Az^8O^9 + 6AzH$. Elle constitue les cristaux verts ci-dessus et se forme d'après l'équation

$$C^{36}H^{43}Az^{14}O^9Cl^9 + 3O = C^{36}H^{28}Az^{14}O^9 + 3H^2O + 9HCl.$$

Elle renferme en outre une molécule d'eau de cristallisation. Elle est insoluble dans l'eau, soluble dans les acides avec une coloration d'un rouge vineux.

Les formules de structure qu'indique l'auteur pour la diazorésorcine et le nitrate de tétrazorésorcine sont dérivées de celles de la résorcine



plusieurs molécules de celle-ci étant soudées par de l'azote, avec élimination d'hydrogène.

Ces combinaisons, dérivées de la résorcine $C^6H^6O^2$, présentent une grande analogie avec celles que M. Baeyer a dérivées de l'acide pyrogallique $C^6H^6O^3$.

Nitrorésorcine. Cette combinaison, qu'on ne peut guère obtenir par nitration directe, est un des produits contenus dans les eaux mères brunes obtenues en distillant la solution éthérée d'où s'est déposée la diazorésorcine. Elle cristallise en mamelons jaune paille formés d'aiguilles d'une grande ténuité. Elle forme trois catégories de sels (jaune citron, jaune d'or et rouge orange). Elle fournit un chlorhydrate d'amidorésorcine bien cristallisé.

### Sur l'alizarine artificielle, par M. W.-H. PERKIN (1).

L'auteur établit l'identité entre l'alizarine naturelle et l'alizarine artificielle, identité qu'on avait mise en doute.

Les deux alizarines cristallisent en aiguilles généralement recourbées.

(1) *Journal of the Chemical Society* [2], t. VIII, p. 133. — *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLVIII, p. 315. Juin 1871.

Digitized by Google

Elles donnent avec les alcalis des solutions violettes dont le ton est le même.

Elles produisent sur les étoffes les mêmes nuances, supportant l'une et l'autre le savonnage. L'acétate de cuivre donne avec leur solution alcoolique des solutions pourpres identiques.

Leurs solutions alcalines présentent au spectroscope les mêmes bandes d'absorption.

On n'admet pas que l'alizarine artificielle soit apte à remplacer la garance, les nuances produites par celle-ci n'étant pas dues à l'alizarine pure, mais résultant aussi de la présence d'autres matières colorantes. Or la seule substance de ce genre qui n'altère pas la beauté des couleurs produites est la purpurine. Ce corps diffère sous beaucoup de rapports de l'alizarine; il se dissout avec une coloration rouge clair dans les alcalis et se dissout dans l'alun; sa solution alunique présente deux bandes d'absorption dans le vert et cette réaction est tellement sensible, d'après M. Stokes, qu'on peut facilement reconnaître s'il existe de la purpurine sur les étoffes imprimées en garance. L'auteur a fait quelques recherches dans ce sens et n'a jamais trouvé que de l'alizarine sur les étoffes ayant subi toute la série de traitements de l'impression en garance. On peut s'en assurer facilement en enlevant le mordant par un acide et dissolvant la matière colorante dans la potasse. On obtiendra ainsi presque toujours une solution violette. On peut poser en principe que plus une couleur est pure et brillante, plus l'alizarine combinée au mordant est pure.

Il existe une autre substance, l'acide sulfanthraquinonique, dont le spectre d'absorption peut très-bien être confondu avec celui de l'alizarine; il s'en distingue cependant par une bande voisine de E que présente sa solution dans la potasse aqueuse. Cet acide se distingue, du reste, de l'alizarine par sa solubilité dans l'eau et son insolubilité dans l'éther.

L'auteur représente les spectres d'absorption de l'alizarine et de l'acide sulfanthraquinonique en solution alcaline alcoolique, celui de cet acide en solution potassique aqueuse et celui de la purpurine dissoute dans le sulfate d'alumine.

### Revue des brevets anglais.

2580. J. E. Bingham (Sheffield). — Étamage galvanoplastique. — 28 septembre 1870.

Le bain employé pour étamer se prépare de la manière suivante : On dissout dans l'acide chlorhydrique l'étain du commerce, on préci-

Digitized by Google

pite par la potasse, on lave le précipité pour enlever l'acide; on dissout ce précipité dans une solution de potasse caustique et de cyanure de potassium. On ajoute après dissolution de l'hydrate de chaux. Dans ce bain on suspend, comme de coutume, les pièces à étamer au pôle négatif et des lames d'étain au pôle positif d'une pile.

Presque tous les métaux employés dans l'industrie peuvent être étamés à l'aide de ce bain.

2641. DEACON. — Préparation de l'acide sulfurique. — 5 octobre 1870.

Par ce procédé on obtient à la fois les acides sulfurique et chlorhydrique.

Pour atteindre ce but, on fait passer un mélange d'oxygène (ou d'air), de vapeur d'eau, de l'acide sulfureux et chlorhydrique mélangés sur des briques imprégnées de sulfate de cuivre et chauffées convenablement.

2653. KIRKMANN. — Traitement des eaux d'égout. — 6 octobre 1870.

On filtre les eaux sur une série de cuves superposées, percées de trous dont les orifices diminuent de la première à la dernière cuve. On sépare ainsi le sable et les débris. L'eau bourbeuse ainsi obtenue est dirigée dans des réservoirs appropriés, où elle est soumise à l'action de l'acide carbonique pour la désinfecter. On filtre alors le liquide sur des lits de briques ou d'une matière poreuse analogue. Les sels ammoniacaux ou autres sels fertilisants se déposent sur ces matières poreuses.

L'eau, déjà ainsi purifiée, est dirigée dans des récipients spéciaux, contenant de grandes lames de zinc et de cuivre; là il se produit un courant électrique, qui détruit les dernières traces de matières organiques. L'eau ainsi purifiée peut être employée aux usages domestiques. On peut employer comme engrais les matières poreuses qui ont servi de filtre.

2745. TOEPLER. — Lavage de la laine. — 18 octobre 1870.

Dans cette méthode on traite à froid la laine par l'alcool amylique. La laine est ainsi dégraissée sans qu'on ait besoin de chauffer.

2783. N. J. HOYLE. — Métal pour coussinet. — 22 octobre 1870.

Cet alliage se compose de 24 parties en poids d'étain, 32 de plomb et 6 d'antimoine. Il peut supporter, plus que tout autre alliage, le frottement sans s'échauffer.

Digitized by Google

2790. CHAPMAN. — Enduit à base de caoutchouc pour métal. — 22 octobre 1870.

On dissout dans l'essence de térébenthine, la benzine ou l'huile de caoutchouc, de la gutta-percha ou du caoutchouc. On ajoute 500 grammes de soufre par kilog. de caoutchouc et un peu de feldspath, de gypse ou de pierre ponce, et l'on colore le mélange avec une matière minérale quelconque. On étend cette composition sur le métal à recouvrir et on chauffe vers 120°. On obtient ainsi un enduit brillant facile à polir.

2782. BUCHANAN. — Préparation du sel marin. — 21 octobre 1870.

Le procédé repose surtout sur des moyens mécaniques ; cependant, avant la concentration des eaux salines, on les soumet à une purification chimique : le chlorure de magnésium est précipité par le carbonate de soude, le chlorure de calcium par le carbonate ou le sulfate de soude ; on se débarrasse des acides silicique, phosphorique et des matières organiques par l'hydrate de chaux.

Toutefois, si les eaux étaient très-riches en chlorures terreux ou en sulfates de soude et de magnésie, il serait économique de séparer par concentrations successives.

3093. LARKIN et WHITE. — Préparation du chlore. — 25 novembre 1870.

On obtient le chlore par l'action de l'oxygène à haute température sur certains chlorures métalliques. L'application de ce procédé peut varier dans le mode d'opération. Un procédé indiqué consiste à faire passer le chlorure fondu dans des tubes où circule l'oxygène.

3134. C. W. SIEMENS. — Préparation du fer et de l'acier. — 30 novembre 1870.

Le but de ce procédé est d'obtenir le fer en masse compacte, au lieu de l'avoir sous forme spongieuse ou pulvérulente. On met dans un four fermé, chauffé par l'extérieur, le minerai avec du combustible.

Le combustible est mis dans une partie spéciale du four. Ce combustible donne de l'oxyde de carbone qui, en passant sur le minerai chauffé, donne avec l'oxygène contenu dans le minerai de l'acide carbonique. Cet acide carbonique est ramené au point du four où est le combustible ; là il se retransforme en oxyde de carbone, repasse sur le minerai et ainsi de suite jusqu'à ce que tout le minerai soit réduit. Par ce procédé on réduit complétement le minerai et beaucoup plus vite que par les méthodes ordinaires, parce que l'oxyde de carbone n'est pas mélangé d'azote.

Digitized by Google

3188. ACKNEY. — Préparation du fer et de l'acier. — 30 novembre 1870.

Comme dans le brevet précédent, l'auteur cherche à ne pas avoir du fer spongieux ou pulvérulent, parce qu'à cet état il absorbe à chaud de grandes quantités d'oxygène, et forme des oxydes qu'il faut réduire de nouveau. Pour éviter cela, l'inventeur comprime le fer spongieux dans des espaces clos et le laisse refroidir avant de le porter au four à acier.

3190. KAGENBUSCH. — Séparation des métaux de leurs silicates. — 5 décembre 1870.

Le minerai pulvérisé et mélangé avec des fondants est amené en fusion. Pour une partie de silicate on prend :

1/2 de chaux.
1/2 de soude calcinée.
1/8 de chlorhydrate d'ammoniaque.
1/16 de borax.
1/32 de charbon de bois.

Quand la masse est en fusion, on l'agite à l'aide d'une tige de laiton ; il y a ainsi production d'électricité et action très-rapide sur la masse.

3194. JOHNSON. — Blanchiment de la laine et du coton. — 5 décembre 1870.

On dissout dans 50 parties d'eau une partie de la composition suivante :

16 parties de savon.
1 partie de cyanure de potassium.
80 parties d'eau.

Ce bain serait d'un bon emploi pour blanchir la laine et le coton.

3208. P. SPENCE. — Préparation de bleu de Prusse et de cyanate de potasse. — 6 décembre 1870.

L'oxyde de fer qui a servi à la purification du gaz est agité avec 7 % de chaux éteinte dans de l'eau froide. Après dépôt, on décante la liqueur claire et l'on y ajoute du chlorure de fer ; il se fait un précipité que l'auteur considère comme du bleu de Prusse impur. On lave ce précipité pour le purifier ; si l'on veut obtenir du cyanate, on le traite par le carbonate de potasse ; par un lait de chaux, puis par du chlorure de fer, si on veut du bleu de Prusse pur.

Digitized by Google

# BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

## MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

**Dérivés du chlorure de tollylène, par M. Edouard GRIMAUX.**

Le dérivé bichloré du méthyltoluène obtenu par l'action du chlore sur le méthyltoluène $C^8H^{10}$ à 140°, fournissant un alcool diatomique et ses éthers (1), se comporte comme le chlorure d'un radical diatomique, le chlorure d'éthylène par exemple : de là le nom de chlorure de tollylène $C^8H^8Cl^2$ qui lui a été donné, quoique le tollylène $C^8H^8$ radical du glycol aromatique et de ses éthers n'ait pas encore été isolé.

J'ai essayé d'obtenir cet hydrocarbure en soumettant le chlorure de tollylène à l'action de la potasse alcoolique, supposant que sa décomposition aurait lieu dans le sens suivant :

$$C^8H^8Cl^2 + KHO = C^8H^7Cl + KCl + H^2O,$$

ainsi que cela a lieu pour le chlorure d'éthylène, qui dans ces conditions fournit de l'éthylène chloré,

$$C^2H^4Cl^2 + KHO = C^2H^3Cl + KCl + H^2O.$$

Mais la décomposition a lieu dans un autre sens ; le chlorure de tollylène se comporte autrement que le chlorure d'éthylène sous l'influence de la potasse alcoolique.

Lorsqu'à une solution très-concentrée de potasse dans l'alcool on ajoute une solution alcoolique de chlorure de tollylène pur et qu'on chauffe au bain-marie pendant une heure, dans une fiole en communication avec un réfrigérant ascendant, il y a promptement réaction, et le liquide s'épaissit par la formation de chlorure de potassium. On évapore le tout au bain-marie pour chasser l'alcool, on additionne le résidu d'eau pour dissoudre le chlorure de potassium et on agite avec de l'éther pour enlever les gouttelettes huileuses qui sont en suspension. L'éther étant évaporé laisse un résidu liquide qu'on purifie par distillation et qui passe entre 250 et 252°.

Le point d'ébullition, plus élevé que celui du chlorure de tollylène,

(1) *Bulletin de la Société chimique*, t. XIV, p. 133.



Digitized by Google

indique que cette substance ne peut être le tollylène chloré; en effet, elle ne renferme pas de chlore, et elle fournit à l'analyse les nombres suivants, qui conduisent à la formule $C^{10}H^{14}O^2$ de la monoéthyline du glycol tollylénique.

Matière : 0,3212. — Acide carbonique : 0,8508. — Eau : 0,2413.

| | Trouvé | Calculé $C^{10}H^{14}O^2$ |
|---|---|---|
| C = | 72,24 | 72,28 |
| H = | 8,34 | 8,43 |

La réaction a lieu suivant l'équation :

$$C^8H^8Cl^2 + KHO + C^2H^5OK = 2KCl + C^8H^8\begin{cases} OC^2H^5 \\ OH \end{cases}.$$

La monoéthyline du glycol tollylénique est un liquide limpide, d'une odeur agréable, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther, bouillant entre 250 et 252°. Chauffée à 150° avec du chlorure de benzoyle, elle donne une substance qui, purifiée par des lavages à l'eau et au carbonate de soude, se présente sous la forme d'une huile blonde, épaisse, d'odeur fortement aromatique. Ce corps n'a pas été analysé, mais on a constaté qu'il constitue une combinaison benzoïque en le chauffant avec de la potasse alcoolique, qui a fourni du benzoate de potasse. La production par le chlorure de benzoyle de ce corps, qui est probablement la benzoéthyline du glycol, montre que le composé $C^{10}H^{14}O^2$ renferme un oxhydryle OH.

En distillant le chlorure de tollylène avec de la potasse aqueuse en solution concentrée, on observe une réaction d'un autre ordre; il se produit une substance jaune, amorphe, insoluble dans tous les solvants, ne fondant que vers 300°, ayant l'aspect et les propriétés des corps que j'ai déjà signalés et qui se produisent par l'action de l'eau seule à 200° et en vase clos sur le chlorure de tollylène; ces corps ne renferment pas de chlore, et présentent la composition d'un anhydride condensé du glycol tollylénique $n\ C^8H^8O$ (1).

L'action de la potasse aqueuse sur le chlorure de tollylène est donc représentée par l'équation

$$C^8H^8Cl^2 + 2KHO = C^8H^8O + 2KCl + H^2O.$$

Chlorure de tollylène nitré, $C^8H^7(AzO^2)Cl^2 = C^6H^3(AzO^2)\begin{cases} CH^2Cl \\ CH^2Cl \end{cases}$.

Les dérivés du glycol tollylénique, renfermant le résidu $C^6H^4$ de la benzine, doivent donner des dérivés nitrés et bromés, comme les au-

(1) *Bulletin de la Société chimique*, t. xv, p. 139.

Digitized by Google

tres composés de la série aromatique. Je m'en suis assuré en préparant le chlorure de tollylène nitré, qu'on obtient en dissolvant le chlorure de tollylène dans cinq à six fois son poids d'acide azotique fumant, précipitant par l'eau et faisant cristalliser le produit solide dans l'alcool.

Séché à 100°, il a donné à l'analyse les chiffres suivants :

Matière : 0,63. — Acide carbonique : 1,0115. — Eau : 0,0188.

| | Trouvé. | Calculé $C^8H^7(AzO^2)Cl^2$. |
|---|---|---|
| C = | 43,78 | 43,63 |
| H = | 3,38 | 3,18 |

Le chlorure de tollylène nitré cristallise en lames brillantes, fusibles à 45°, restant facilement en surfusion; son odeur est agréable. Il est très-soluble dans l'éther, qui l'abandonne par l'évaporation sous la forme de gouttelettes huileuses, et dans l'alcool. Pour l'obtenir cristallisé, il faut le dissoudre dans l'alcool à une température inférieure à son point de fusion et placer la solution alcoolique dans un mélange réfrigérant : elle se prend alors en une masse légère, composée de fines aiguilles. Par l'évaporation spontanée, les eaux mères alcooliques fournissent de nouveaux cristaux.

Ce travail a été fait au laboratoire de M. Wurtz.

### Recherches spectroscopiques, par M. G. SALET (1).

IX. Dans le but de comparer le spectre du soufre dans la flamme de l'hydrogène avec celui du même métalloïde dans les tubes de Geissler, on a produit le premier à l'aide de la méthode décrite dans le présent recueil (t. XIII, p. 289; 1870), et on en a enregistré les bandes avec soin.

Les nombres lus sur l'échelle arbitraire du spectroscope ont été réduits en longueurs d'onde d'après une courbe construite à l'aide de l'observation de nombreuses raies solaires et métalliques et des déterminations de longueurs d'onde de M. Angström : les abscisses de la courbe représentaient les divisions de l'échelle, ou le spectre prismatique; les ordonnées, les valeurs de $\lambda$, ou le spectre normal. Voici les positions du milieu des bandes observées; une étoile signale une bande plus brillante que les autres, un *f* une bande faible, un *v* une bande vague; ces bandes sont ombrées vers le rouge.

(1) Voyez *Bulletin de la Société chimique*, t. XI, p. 303, et t. XIV, p. 182.

Digitized by Google

| | | | |
|---|---|---|---|
| v 396 | 438,5 | * 472 | 504 |
| v 404 | * 444,5 | 477 | 509 |
| v 408,5 | f 448 | 481 | 515 |
| 416 | 453,5 | * 485 | raies |
| 419 | * 457,5 | 489,5 | * faibles |
| * 427 | 462 | 495 | jusqu'à |
| * 431 | 467 | * 500 | 550 |

X. Le spectre électrique a été produit d'une façon particulière. On a enfermé le soufre dans un tube semblable à ceux de Plücker, mais sans électrodes métalliques; on l'y a fait bouillir pendant qu'on entretenait le vide à l'aide de la pompe à mercure, puis, une portion du soufre ayant distillé hors du tube, on a fermé celui-ci. Lorsqu'on veut faire passer l'étincelle dans un tel instrument, on entoure de clinquant les deux chambres terminales et l'on volatilise le soufre qui y est renfermé en chauffant les deux gaines métalliques, puis on fait communiquer chaque gaine avec les pôles d'une bobine d'induction en activité, ou d'une machine de Holtz donnant un flux intermittent d'électricité de moyenne tension. On voit alors la portion capillaire du tube s'illuminer vivement en bleu clair. Voici les bandes qui caractérisent le spectre de cette source lumineuse :

| | | | |
|---|---|---|---|
| v 406 | * 467 | 504,5 | 548 |
| v 418 | 472 | 508.5 | f 554 |
| * 431,5 | f 477 | f 515 | f 560 |
| * 434,5 | 481 | * 522 | f 564 |
| 445 | * 485 | * 525,5 | f 570 |
| * 448 | 489,5 | 532 | f 577 |
| 453,5 | f 495 | 538 | f 581 |
| 462 | 500 | 544 | f 590 |

La comparaison de ces nombres avec les précédents, ou mieux celle des deux spectres eux-mêmes, montre que ceux-ci ne sont pas identiques, et diffèrent même considérablement sous le rapport de l'*éclat* relatif des raies correspondantes; mais la *position* des bandes paraît être réellement la même. On sait combien les circonstances où se produit un spectre influent sur l'éclat prépondérant de telle ou telle ligne. La même observation s'applique donc aussi aux bandes.

XI. On a retrouvé les bandes appartenant à la région du bleu, mais cette fois à l'état de bandes d'absorption, et se détachant faiblement en noir sur un fond lumineux, en observant une puissante lumière à spectre continu à travers de la vapeur de soufre chauffée au rouge faible. Ce fait, joint à la circonstance que l'on peut isoler le soufre de la flamme bleue, montre que c'est bien le soufre lui-même qui produit le spectre de bandes dont nous nous occupons ici.

XII. Le sélénium et le tellure offrent comme le soufre un spectre de bandes différant du spectre de lignes connu. Mais, à cause de l'im-

Digitized by Google

portance relativement minime de ces deux éléments, je ne pense pas utile de reproduire ici la description de ces spectres et du procédé à l'aide duquel ils ont été obtenus (1).

Qu'il me suffise de signaler ce fait : les bandes sont à peu près deux fois plus espacées dans le spectre du sélénium que dans celui du soufre, mais celles du tellure ne sont guère plus distantes que ces dernières.

XIII. L'hydrogène contenant des traces de phosphore ou de composés phosphorés donne une flamme dont MM. Christophe et Beilstein ont examiné le noyau vert clair au spectroscope. On peut, en refroidissant cette flamme, communiquer un grand éclat à ce noyau de façon à rendre la réaction spectrale du phosphore, laquelle est déjà si nette, encore beaucoup plus sensible. Voici le dispositif qui m'a réussi le mieux et que je recommande spécialement pour la recherche du phosphore dans le cas d'empoisonnement. Le gaz brûle au bout d'un tube de platine étroit, lequel est placé dans l'axe d'un tube de verre de 7 à 8 millimètres de diamètre, où l'on peut diriger un courant d'air assez rapide à l'aide d'un soufflet ou d'une trompe. Le tube de verre s'arrête à quelques millimètres au-dessus du tube de métal. Lorsqu'on établit le courant d'air, la flamme d'hydrogène s'allonge et son noyau prend un vif éclat. On y reconnaît au spectroscope plusieurs bandes, depuis l'orangé jusqu'au bleu, et dont les principales sont les suivantes :

| | | |
|---|---|---|
| 599 | δ | Bande orangée dégradée vers le violet. |
| 559 | β | — jaune verdâtre. |
| 525 | α | — verte dégradée vers le rouge. |
| 511 | γ | Bande verte. |

XIV. Le phosphore se prête à une singulière expérience, qui permet d'observer avec assez de netteté son spectre à une très-basse température.

On introduit dans un petit flacon quelques bâtons de phosphore et on y fait passer un courant d'hydrogène pur, lequel s'échappe par un tube vertical de un millimètre de diamètre. On chauffe légèrement le flacon, et en réglant convenablement le courant gazeux, on voit paraître à l'extrémité du tube vertical un cône faiblement lumineux, d'un jaune verdâtre, présentant, comme les autres flammes, un noyau sombre et une enveloppe brillante, mais ne dégageant pas de chaleur sensible. Le spectre de cette flamme est continu, mais on y distingue très-nettement les bandes α et β qui se détachent en clair; on aperçoit aussi la bande γ.

(1) *Comptes rendus*, t. LXXIII, p. 742 (1871).

Digitized by Google

XV. Les composés volatils du silicium ont été étudiés dans l'appareil décrit au § XIII. Ils ont donné des spectres de bandes très-semblables; nous ne les décrivons pas ici (1). Introduit dans un tube de Geissler, le bromure de silicium donne un spectre continu et l'on n'aperçoit aucune raie, pourvu que la tension électrique soit très-faible. On peut obtenir cet effet avec la vapeur saturée du bromure à la température ordinaire. Il y a deux maxima lumineux, l'un dans le jaune, l'autre dans l'indigo. La facilité avec laquelle ce corps conduit l'électricité a permis à notre habile constructeur M. Alvergniat de faire des tubes phosphorescents par frottement, qui présentent le plus grand éclat. Lorsque la tension électrique augmente, on voit apparaître les raies du brome et du silicium.

XVI. Les composés haloïdes de l'étain volatilisés dans l'hydrogène communiquent à la flamme de celui-ci des apparences très-curieuses. Tous colorent la flamme proprement dite en bleu, et l'on peut attribuer cette coloration à l'oxyde d'étain; mais le noyau de cette flamme est composé de deux cylindres concentriques. Le cylindre intérieur et presque froid est bleu dans le cas du chlorure, vert dans celui du bromure, jaune enfin dans celui de l'iodure; il donne un spectre continu. Il est entouré d'une gaîne un peu plus chaude, d'un rouge carmin, dont le spectre se réduit à une belle bande étroite en 610, accompagnée d'une bande diffuse en 618. Cette réaction spectroscopique est caractéristique de l'étain. Lorsqu'on refroidit une flamme contenant des traces de brome et qu'on y porte un peu d'étain, la portion refroidie s'illumine vivement en vert émeraude, si vivement même qu'on serait tenté d'attribuer la coloration au phosphore. Mais le spectroscope ne permet pas de confondre ces deux couleurs, puisque celle due au bromure d'étain donne un spectre continu.

### Sur la constitution de l'acide tannique et de ses dérivés, par M. Hugo SCHIFF.

Il y a à peu près cinquante ans que Berzelius a publié les premières analyses du tannin. Depuis ce temps beaucoup de chimistes se sont occupés de cette substance qui paraît jouer un rôle si important dans l'organisme végétal. On connaît depuis longtemps la composition des acides gallique et tannique et de leurs dérivés, mais jusqu'aujourd'hui

(1) Voyez *Comptes rendus*, t. LXXIII, p. 1056 (1871).

Digitized by Google

on n'a pas su se rendre compte de la corrélation entre le tannin et les acides gallique, ellagique, rufigallique, etc.

Il y a peu de composés sur lesquels on trouve des données aussi contradictoires. Le tannin de la noix de galle contient du glucose, ceci est un fait incontestable, et toutes les réactions chimiques nous portent à croire que ce glucose ne peut s'y trouver sous forme de mélange, mais sous forme de glucoside. D'autre part, l'expérience nous prouve que la quantité de glucose dans le tannin est très-variable, et en se servant de méthodes de purification fondées sur la précipitation fractionnée par l'acétate de plomb, on réussit facilement à réduire la quantité de glucose à quelques centièmes seulement. Et tout cela sans que les propriétés physiques ou chimiques du tannin subissent la moindre altération. De là l'étrange contradiction qui fait que les uns peuvent considérer le tannin comme un glucoside, tandis que d'autres se croient pleinement autorisés à nier cette constitution, et, après tant de recherches, il n'y a encore aucune solution à la question posée depuis longtemps : Quelle est la nature et la constitution de l'acide tannique ?

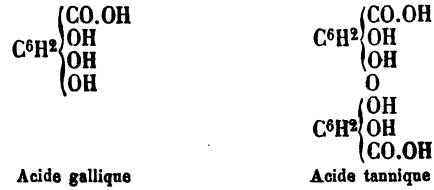
Dans ces derniers temps j'ai trouvé une réaction très-intéressante, qui permet de jeter quelque lumière dans cette confusion de faits en apparence contradictoires. Il s'agit de la synthèse de l'acide tannique au moyen de l'acide gallique.

Si l'on traite de l'acide gallique desséché à 100° par l'oxychlorure de phosphore, il y a un dégagement abondant de gaz chlorhydrique, tandis que l'acide gallique cristallin se transforme en une substance jaune amorphe. On débarrasse cette dernière de l'excès d'oxychlorure, on élimine l'acide phosphorique formé dans la réaction et l'on réussit finalement à isoler un acide jaune amorphe, qui présente toutes les réactions chimiques de l'acide tannique, sa solubilité dans les acides et les solutions salines, ses propriétés physiques, sa saveur, etc., enfin tout ce qu'on considère comme caractéristique pour cette substance. Chauffée avec de l'acide chlorhydrique, elle se transforme complétement en acide gallique ; ce dernier corps a été converti une seconde fois en acide tannique. L'analyse conduit à la formule $C^{14}H^{12}O^{9}$.

L'oxychlorure de phosphore n'agit pas sur les groupes (COOH) des acides, mais uniquement sur les résidus d'eau alcooliques. Etant donnée la constitution de l'acide gallique, nous savons par la méthode même de la synthèse, que l'acide tannique n'est autre chose *qu'un anhydride alcoolique de l'acide gallique, c'est de l'acide digallique*, et la

Digitized by Google

corrélation entre les acides tannique et gallique est mise en évidence par les formules



Acide gallique — Acide tannique

Les plantes qui fournissent du tannin renferment sans doute du glucoside digallique, qui se décompose avec la plus grande facilité.

En 1869, M. Loewe a étudié l'action de l'acide arsénique sur l'acide gallique; il admet la formation d'acide ellagique comme réaction principale, mais il fait observer que, dans les eaux de lavage, on trouve toujours une certaine quantité d'un corps qui présente les réactions de l'acide tannique. En répétant les expériences de M. Loewe je suis arrivé à un résultat intéressant : c'est que les solutions aqueuses ou alcooliques, même diluées, d'acide gallique sont transformées avec la plus grande facilité en acide tannique, si on les chauffe avec de l'acide arsénique. Une petite quantité de ce dernier suffit pour la transformation d'une quantité relativement grande d'acide gallique, et à la fin de l'opération on retrouve l'acide arsénique inaltéré. Même avec des solutions concentrées, je n'ai pu constater la formation d'acide ellagique; il se forme seulement quand on chauffe les matières sèches à la température de 120 à 160°, et dans ce cas on constate la réduction de l'acide arsénique en acide arsénieux.

La transformation au moyen de l'acide arsénique donne un produit plus pur que celle au moyen de l'oxychlorure de phosphore ; en outre l'opération est beaucoup plus simple. Cet acide a exactement les mêmes propriétés et la même composition que celui préparé par l'oxychlorure. Pour confirmer la composition j'ai préparé deux sels de plomb. Selon qu'on emploie un excès, soit d'acide tannique, soit d'acétate de plomb, on obtient les sels :

$$C^{14}H^{6}Pb^{2}O^{9} + 2H^{2}\bar{O} \quad \text{ou} \quad C^{14}H^{4}Pb^{3}O^{9}$$

La formule de l'acide digallique permet d'y introduire encore *quatre* groupes acétyle ou benzoyle.

L'acide tannique tétracétylé

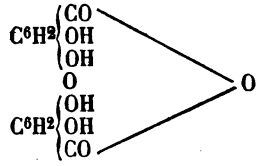
$$C^{14}H^{6}(C^{2}H^{3}O)^{4}O^{9}$$

est une substance blanche cristallisée en mamelons, à peine soluble dans

Digitized by Google

l'eau, mais assez soluble dans l'alcool bouillant. Il ne donne plus la réaction phénique avec les sels ferriques. A la température de 100° l'acide sulfurique concentré le transforme facilement en acide rufigallique.

L'acide digallique permet d'opérer la transformation en acide rufigallique déjà à 70-80°. L'éther gallique se transforme en acide rufigallique avec élimination d'alcool; l'éther triacétyle-gallique perd dans cette transformation de l'éther acétique. Ces réactions nous enseignent que l'acide sulfurique, dans la formation de l'acide rufigallique, agit sur les groupes (CO.OH). Ajoutons que le produit de la réaction n'a plus les propriétés d'un acide, et l'on arrivera sans difficulté à la conclusion que l'acide rufigallique n'est rien autre que l'anhydride digallique



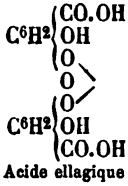
En effet, l'acide rufigallique renferme encore *quatre* hydroxyles, qui se prêtent à la réaction du chlorure et de l'anhydride acétique.

L'acide rufigallique tétracétylé :

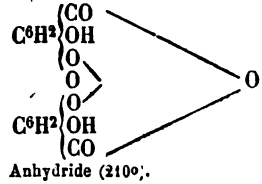
$$C^{14}H^4(C^2H^3O)^4O^8$$

cristallise de sa solution dans l'acide acétique en prismes jaunes, peu solubles dans l'alcool bouillant. Avec la potasse il se colore en jaune, plus tard en violet.

La transformation de l'acide gallique en acide ellagique par l'action de l'acide arsénique démontre clairement que l'acide ellagique est un acide digallique moins hydrogéné. Jusqu'à présent on a considéré comme hydrate ellagique le composé $C^{14}H^6O^8$ desséché à 200-220°. Dans ce cas, la composition des sels tri- et tétramétalliques ne pourrait être expliquée et l'on ne conçoit pas comment un tel acide peut donner la réaction ferrique des hydroxyles phéniques. Si au contraire on considère comme l'hydrate ellagique le composé $C^{14}H^8O^9$ desséché à 110°, on arrive aux formules :



Acide ellagique (110°).



Anhydride (210°).

Digitized by Google

formules qui expliquent d'une manière très-satisfaisante toutes les réactions et le mode de formation.

L'acide arsénique n'agit que difficilement sur la solution de l'éther gallique décrit en 1864 par M. Grimaux. L'oxychlorure de phosphore l'attaque plus facilement, mais dans les deux cas on obtient des mélanges, qui ne permettent pas de séparer l'éther tannique à l'état de pureté.

L'éther triacétyle-gallique

$$C^7H^2(C^2H^3O)^3.C^2H^5.O^5$$

est une substance très-dense, qui se prête encore moins aux réactions. Il ne donne plus de réaction ferrique et ne précipite plus par les sels de plomb ; l'éther gallique, au contraire, se colore en bleu foncé avec le chlorure ferrique et fournit avec un excès d'acétate de plomb une poudre sablonneuse blanche de la composition :

$$\left.\begin{matrix}C^7H^2(C^2H^5)O^5\\C^7H^2(C^2H^5)O^5\end{matrix}\right\}Pb^3$$

Le produit principal de la distillation sèche de l'éther gallique consiste en acide pyrogallique. L'acide éthyle-pyrogallique admis par M. Grimaux ne s'y trouve pas.

J'aime à croire que les différentes condensations de l'acide gallique et les anhydrides acides et alcooliques correspondant à ces condensations, pourront nous fournir des données importantes sur la corrélation et la constitution de beaucoup de matières tanniques.

---

L'acide salicylique peut être transformé en composés condensés par l'action directe de l'oxychlorure phosphorique. La partie du produit insoluble dans l'eau bouillante renferme deux composés :

$$C^7H^4O^2 = C^7H^6O^3 - H^2O.$$

Salicylide

$$C^{28}H^{18}O^9 = 4C^7H^6O^3 - 3H^2O.$$

Tétrasalicylide.

Le premier de ces corps cristallise de sa solution alcoolique bouillante en aiguilles ramifiées; le second est une matière résineuse blanche et cassante.

L'acide nitrosalicylique, traité par l'oxychlorure, donne de même des produits de condensation.

L'aldéhyde salicylique fournit des flocons rouges d'un produit de condensation qui se dissout dans les alcalis avec une couleur violette magnifique.

Digitized by Google

**Sur les bases ammoniacales du platine**, par **M. P.-T. CLEVE.**

DEUXIÈME PARTIE (1).

A. PLATOSAMINE, $R = Pt''\begin{cases}AzH^3\\AzH^3\end{cases}$.

1. Le *chlorure* $RCl^2$ a été décrit par M. Reiset, qui l'a obtenu en chauffant le chlorure de platodiamine. Il forme une poudre jaune, composée de cristaux microscopiques qui ont la forme de rhomboèdres. Une partie de chlorure se dissout dans 4472 parties d'eau à 0° et dans 130 parties d'eau bouillante.

Le chlorure donne avec l'ammoniaque le chlorure de platodiamine, et avec l'aniline et l'éthylamine les chlorures

$$Pt\begin{cases}AzH^3.AzC^6H^7\\AzH^3.AzC^6H^7\end{cases}Cl^2 \quad \text{et} \quad Pt\begin{cases}AzH^3.AzC^2H^7\\AzH^3.AzC^2H^7\end{cases}Cl^2$$

Traité par le chlore ou par l'eau régale, il produit des octaèdres à base carrée, d'un jaune brillant, de chlorure de platinamine. Le chlorure a été précipité complétement par des sels d'argent, mais seulement après quelque temps.

2. *Bromure* $RBr^2$. Précipité jaune et cristallin, très-peu soluble, qu'on obtient par l'azotate (n° 8) et le bromure de potassium.

| | Trouvé. | Calculé. |
|---|---|---|
| Platine | 50,65 | 50,49 |
| Brome | 40,67 | 40,83. |

3. L'*iodure* $RI^2$ a été déjà préparé par M. Reiset. Il se dépose par l'ébullition prolongée d'une solution d'iodure de platodiamine sous forme d'une poudre jaune. L'iodure donne avec l'iode une poudre noire d'iodure de platinamine $I^2\overset{IV}{Pt}\begin{cases}AzH^3I\\AzH^3I\end{cases}$. L'eau régale donne avec l'iodure des cristaux de chlorure de platinamine.

4. *Cyanure* $R(CAz)^2$. M. Buckton l'a préparé par l'action du cyanure d'argent sur le chlorure de platosamine.

5. *Platocyanure* $R(CAz)^4Pt''$. Précipité amorphe d'un orangé brillant, qu'on obtient en mélangeant les solutions d'azotate (n° 8) et de platocyanure de potassium.

| | Trouvé. | Calculé. |
|---|---|---|
| Platine | 73,25 | 74,14 |
| Carbone | 8,53 | 8,99 |
| Hydrogène | 1,62 | 1,12 |

(1) Voy. *Bulletin de la Société chimique*, t. XV, p. 161.

Digitized by Google

6. *Sulfocyanate* $R(CAzS)^2$. Il se dépose par le refroidissement des solutions mélangées de l'azotate (n° 8) et de sulfocyanate d'ammonium. Il forme des cristaux jaunes et minces, qui donnent avec l'eau régale des cristaux octaédriques. Le nitrate d'argent précipite de la solution de sulfocyanate une poudre jaune brunâtre contenant du platine et de l'argent.

| | Trouvé. | Calculé. |
|---|---|---|
| Platine | 56,44 | 56,88 |
| Soufre | 18,59 | 18,40. |

L'ammoniaque, mélangée avec une solution de platoso- ou de platino-sulfocyanate de potassium, produit des cristaux jaunes, qui sont isomériques et non identiques avec le sulfocyanate décrit ici.

7. L'*argento-sulfocyanate* $R(CAzS)^62Ag^2$ est un précipité jaune, obtenu par le nitrate d'argent et du sulfocyanate de potassium.

| | Trouvé. | Calculé. |
|---|---|---|
| Platine | 19,80 | 19,56 |
| Argent | 42,40 | 42,69. |

8. L'*azotate* $R.O^2.2AzO^2$ a été déjà décrit par M. Reiset. Il est aisément préparé par ébullition de l'iodure ou du chlorure de platosamine avec une solution d'azotate d'argent.

La solution donne par l'évaporation des croûtes cristallines d'un jaune blanchâtre.

La solution de l'azotate réduit une solution de chloroplatinate de sodium en produisant le chlorure de platinamine.

Le chlorure ferrique est aussi réduit en chlorure ferreux. L'eau régale produit avec l'azotate des cristaux de chlorure de platinamine.

9. L'*azotite* $RO^22AzO$ a été déjà obtenu par M. Lang, qui l'a préparé par le chlorure de platosamine et l'azotite d'argent. Je l'ai préparé par l'azotite de potassium et le chlorure, ainsi que par les vapeurs rouges qui se dégagent par l'action de l'amidon sur l'acide nitrique et qu'on a fait passer à travers la solution du sel précédent.

L'azotite forme une poudre blanche et cristalline, soluble dans l'eau bouillante, très-peu dans l'eau froide. Chauffé, il se décompose violemment. L'acide chlorhydrique donne avec l'azotate des cristaux jaunes de chlorure de platinamine. L'acide nitrique chauffé avec l'azotite dégage des vapeurs nitreuses, et la solution dépose après évaporation des cristaux incolores et bien définis d'azotate nitré de platinamine, ayant pour formule

$$\left.\begin{matrix}AzO^2O\\AzO^2O\end{matrix}\right\} Pt^{IV} \left|\begin{matrix}AzH^3.O.AzO\\AzH^3.O.AzO.\end{matrix}\right.$$

Digitized by Google

L'azotite se combine directement avec le chlore et le brome en produisant :

$$Br^2Pt^{IV}\begin{cases}AzH^3OAzO\\AzH^3OAzO\end{cases} \text{ ou } Cl^2Pt^{IV}\begin{cases}AzH^3OAzO\\AzH^3OAzO.\end{cases}$$

L'azotite ne se combine pas avec l'ammoniaque.

10. Le *plato-azotite* $RO^2(AzO)^4O^2Pt$ a été décrit par M. Lang.

11. Le *sulfate* $RO^2SO^2 + H^2O$, déjà obtenu par M. Reiset, s'obtient par la décomposition du chlorure ou de l'iodure de platosamine par le sulfate d'argent. C'est une masse cristalline blanchâtre.

12. *Bioxalate* $RO^2(C^2O^2)^2 2OH + 2H^2O$. Précipité blanc formé de prismes microscopiques, qui perdent $2H^2O$ à 100°.

| | Trouvé. | Calculé. |
|---|---|---|
| Platine | 43,98 | 44,38 |
| Carbone | 9,29 | 10,76 |
| Hydrogène | 2,72 | 2,69. |

13. Le *sulfite* $RO^2SO + H^2O$ a été obtenu en faisant passer un courant d'acide sulfureux à travers une solution bouillante de l'azotite (n° 9). La solution se colore d'abord en vert, et après quelque temps elle se décolore. On évapore au bain-marie, et l'on obtient une masse contenant beaucoup d'acide sulfurique libre. Le résidu est lavé avec de l'alcool, puis redissous dans l'eau. Par l'évaporation spontanée de cette solution, on obtient des prismes minces et incolores, aisément solubles dans l'eau. La solution ne précipite pas les sels de baryum, si ce n'est après l'addition d'eau chlorée.

| | Trouvé. | Calculé. |
|---|---|---|
| Platine | 59,87 | 59,99 |
| Soufre | 10,39 | 9,70. |

14. *Sulfite chloré* $R\begin{cases}Cl\\OSOOH\end{cases}$. Aiguilles obtenues en traitant une solution bouillante du chlorure par de l'acide sulfureux, et évaporant la solution incolore.

| | Trouvé. | Calculé. |
|---|---|---|
| Platine | 56,19 | 56,80 |
| Soufre | 9,46 | 9,18 |
| Chlore | 9,93 | 10,18. |

15. *Sulfites doubles de platosamine.* a. *Sel d'ammonium chloré*, $R\begin{cases}Cl\\O.SO.O.AzH^4\end{cases} + H^2O$. M. Peyrone a obtenu par l'action du sulfite d'ammonium sur le chlorure un composé ayant probablement cette formule.

b. *Sel d'ammonium* $R\begin{cases}O.SO.O.AzH^4\\O.SO.O.AzH^4\end{cases}$. Il a aussi été préparé par M. Pey-

Digitized by Google

rone par l'action du sulfite d'ammonium en excès sur le chlorure (n° 1). Je l'ai obtenu de même en cristaux bien définis, incolores et assez solubles. Les cristaux chauffés avec de l'eau régale donnent le chlorure de platinamine.

| | Trouvé. | Calculé. |
|---|---|---|
| Platine | 45,72 | 46,25 |
| Soufre | 15,10 | 14,96 |

Les sels suivants ont été obtenus par double décomposition.

c. *Sel d'argent* $R\begin{Bmatrix}O.SO.O\\O.SO.O\end{Bmatrix}Ag^2 + H^2O$. Poudre blanche cristalline.

| | Trouvé. | Calculé. |
|---|---|---|
| Platine | 32,55 | 31,62 |
| Argent | 34,17 | 34,50 |
| Soufre | 10,21 | 10,23 |
| $Ag^2O^2SO^2 + Pt$ | 81,78 | 81,46. |

d. *Sel de baryum* $R\begin{Bmatrix}O.SO.O\\O.SO.O\end{Bmatrix}Ba + 3H^2O$. Poudre blanche cristalline.

| | Trouvé. | Calculé. |
|---|---|---|
| Platine | 32,33 | 33,95 |
| Baryum | 23,97 | 23,50 |
| Soufre | 11,14 | 10,98 |

e. *Sel de manganèse* $R\begin{Bmatrix}O.SO.O\\O.SO.O\end{Bmatrix}Mn + 4H^2O$. Précipité pesant et cristallin.

| | Trouvé. | Calculé. |
|---|---|---|
| $Pt + Mn^3O^4$ | 52,40 | 52,85 |

f. *Sel de zinc* $R\begin{Bmatrix}O.SO.O\\O.SO.O\end{Bmatrix}Zn + 6H^2O$. Prismes aplatis microscopiques.

| | Trouvé. | Calculé. |
|---|---|---|
| Platine | 33,98 | 35,03 |
| Zinc | 11,51 | 11,51 |

Ce sel perd à 110° 16,56 % d'eau, soit $5H^2O$ (calc. 15,93).

g. *Sel de nickel* $R\begin{Bmatrix}O.SO.O\\O.SO.O\end{Bmatrix}Ni + 7H^2O$. Poudre cristalline d'un vert bleuâtre. Il ne perd pas son eau de cristallisation à 100°.

| | Trouvé. | Calculé. |
|---|---|---|
| Platine | 33,78 | 34,30 |
| Nickel | 10,23 | 10,23 |
| Soufre | 11,45 | 11,09 |
| Pt + NiO | 47,31 | 47,30 |

h. *Sel de cobalt* $R\begin{Bmatrix}O.SO.O\\O.SO.O\end{Bmatrix}Co + 6H^2O$. Petits cristaux rosés très-peu solubles.

| | Trouvé. | Calculé. |
|---|---|---|
| $CoO^2SO^2 + Pt$ | 62,76 | 63,14 |

Digitized by Google

i. *Sel d'uranyle* $R\begin{Bmatrix}O.SO.O\\O.SO.O\end{Bmatrix}U^2O^2 + 2H^2O$. Poudre cristalline jaune, qui perd $H^2O$ à 100° et qui donne alors à l'analyse :

| | Trouvé. | Calculé. |
|---|---|---|
| Platine | 28,24 | 29,12 |
| Soufre | 9,16 | 9,42 |
| $U^3O^4$ | 70,78 | 70,36 |

k. *Sel de cuivre* $R\begin{Bmatrix}O.SO.O\\O.SO.O\end{Bmatrix}Cu + 5H^2O$. Il cristallise en prismes aplatis et microscopiques, d'un vert bleuâtre.

| | Trouvé. | Calculé. |
|---|---|---|
| Pt + CuO | 51,16 | 50,89 |
| Soufre | 12,48 | 11,74 |

Le sel perd à 100° 4 mol. $H^2O$.

l. *Sel de plomb* $R\begin{Bmatrix}O.SO.O\\O.SO.O\end{Bmatrix}Pb + H^2O$. Précipité blanc non cristallin.

| | Trouvé. | Calculé. |
|---|---|---|
| $Pt + PbO^2SO^2$ | 81,64 | 81,20 |

16. *Anhydride* $R\begin{matrix}O\\O\end{matrix}$? M. Reiset a obtenu un produit ayant cette composition, mais il semble un peu douteux qu'il contienne de la platosamine.

B. Platoso-sémidiamine, $R = Pt\}AzH^2 - AzH^3$.

1. Le *chlorure* $RCl^2$ a été obtenu par M. Peyrone, par l'addition d'ammoniaque à la solution de protochlorure du platine. On l'obtient facilement en versant de l'ammoniaque dans une solution chlorhydrique froide de protochlorure de platine. La solution se décolore bientôt et il se dépose une masse volumineuse, d'un jaune verdâtre. Après 24 heures on filtre et on traite le résidu par l'eau bouillante, qui dissout le chlorure de platoso-sémidiamine et laisse une masse verte qui est son isomère, le *sel de Magnus*. La solution bouillante est rapidement filtrée, et par le refroidissement on obtient le chlorure en petits prismes jaunes. S'ils ont une teinte verdâtre, il faut les faire recristalliser.

Ce chlorure n'a pas la même forme cristalline que son isomère le chlorure de platosamine, il est aussi plus facilement soluble dans l'eau. Une partie du chlorure exige 387 parties d'eau à 0° et 26 d'eau bouillante pour se dissoudre.

Digitized by Google

| | Trouvé. | Calculé. |
|---|---|---|
| Platine | 64,85 | 65,35 |
| Chlore | 23,61 | 23,42 |
| Azote | 9,41 | 9,25 |
| Hydrogène | 2,12 | 1,98 |

Le chlorure est décomposé par les sels d'argent et donne des sels de platoso-sémidiamine, mais la décomposition n'est complète qu'après quelque temps. Le chlore et l'eau régale donnent avec le chlorure des écailles hexagonales ou des prismes obliques aplatis, de couleur jaune. L'ammoniaque le dissout facilement et produit ainsi le chlorure de platosodiamine. La soude lui enlève de l'acide chlorhydrique et donne une poudre sale renfermant probablement

$$\overset{IV}{Pt^2}\begin{cases}OH\\ AzH^3\ AzH^2\\ AzH^3\ AzH^2\\ OH\end{cases} + H^2O$$

Le chlorure s'unit aussi avec l'aniline et l'éthylamine, et donne les chlorures

$$Pt\begin{Bmatrix}AzH^3.AzH^3\\ AzC^6H^7.Az(C^6H^7\end{Bmatrix}Cl^2 \quad \text{et} \quad Pt\begin{Bmatrix}AzH^3.AzH^3\\ AzC^2H^7.AzC^2H^7\end{Bmatrix}Cl^2$$

On connaît trois combinaisons ayant pour composition $Pt\begin{Bmatrix}2AzH^3Cl\\ Cl\end{Bmatrix}$ :

1° Le sel de *Magnus* $Pt\begin{Bmatrix}2AzH^3\\ 2AzH^3\end{Bmatrix}Cl^2\text{-}Cl^2Pt$.

2° Le sel brun de *Peyrone* $2\left(Pt\begin{Bmatrix}2AzH^3\\ AzH^3\end{Bmatrix}Cl^2\right) + Cl^2Pt$.

3° Le *chlorure de platosamine* $Pt\begin{Bmatrix}AzH^3\\ AzH^3\end{Bmatrix}Cl^2$.

2. Le *bromure* $RBr^2$, obtenu par l'azotate (7) et le bromure de potassium, forme des aiguilles volumineuses jaunes. Recueillies sur un filtre, elles se changent bientôt en une masse cristalline rouge brique. Le sel rouge, dissous dans de l'eau bouillante, se dépose par le refroidissement en cristaux jaunes.

| | Trouvé. | Calculé. |
|---|---|---|
| Platine | 50,40 | 50,49 |
| Brome | 40,74 | 40,80 |

3. L'*iodure* $RI^2$ cristallise en fines aiguilles jaunes, lorsqu'on mélange la solution de l'azotate (7) et l'iodure de potassium. Il donne avec l'ammoniaque l'iodure de platosodiamine. Il se combine à l'iode et produit des cristaux presque noirs du periodure

$$\overset{IV}{Pt}\begin{Bmatrix}2AzH^3I\ I^2\\ I^3\end{Bmatrix}$$

Digitized by Google

L'iodure contient :

| | Trouvé. | Calculé. |
|---|---|---|
| Platine | 40,12 | 40,73 |
| Iode | 51,50 | 52,27. |

4. Le *cyanure* $R(CAz)^2$ a été obtenu par l'azotate (7) en excès et le cyanure de potassium. Il forme des aiguilles incolores.

| | Trouvé. | Calculé. |
|---|---|---|
| Platine | 69,70 | 69,84. |

Le cyanure donne avec le nitrate d'argent du cyanure d'argent et une solution, dont j'ai séparé le chlorure de platoso-sémidiamine.

Ce cyanure a la même composition que :

1° Le cyanure $Pt\left\{\begin{matrix}AzH^3\\AzH^3\end{matrix}\right\}(CAz)^2$.

2° Le platocyanure (obtenu par M. Reiset) $Pt\left\{\begin{matrix}2AzH^3\\2AzH^3\end{matrix}\right\}(CAz)^4Pt''$.

5. *Platocyanure* $R(CAz)^4Pt + 3H^2O$. Poudre jaune du soufre.

| | Trouvé. | Calculé. |
|---|---|---|
| Platine | 68,09 | 67,33 |
| Carbone | 7,44 | 8,16 |
| Hydrogène | 1,92 | 2,04. |

6. Le *sulfocyanate* $R(CAzS)^2$ a été obtenu par le sulfocyanate d'ammonium et l'azotate (7), ce dernier en excès. Le sel se précipite en petits prismes aplatis, d'un jaune d'or. Il est assez soluble, mais sa solution se décompose vite à l'ébullition. Il ne donne pas avec l'eau régale, comme son isomère le sulfocyanate de platosamine, des cristaux octaédriques, mais plusieurs produits non encore étudiés.

La solution donne avec l'azotate d'argent un précipité jaune sale, contenant du platine et de l'argent.

| | Trouvé. | Calculé. |
|---|---|---|
| Platine | 57,31 | 56,88 |
| Soufre | 18,63 | 18,40 |

M. Buckton a trouvé que l'ammoniaque produit dans une solution de platoso- ou de platinosulfocyanate de potassium des cristaux jaunes ayant la même composition que le sulfocyanate de platoso-sémidiamine.

Je n'ose pas jusqu'à présent dire s'ils sont identiques ou seulement isomériques avec le sulfocyanate de platoso-sémidiamine.

Outre les deux sulfocyanates isomériques de platosamine et de platoso-sémidiamine, on connaît un troisième corps de même composition,



Digitized by Google

c'est le platosulfocyanate de platosodiamine décrit par M. Buckton :

$$Pt\begin{Bmatrix}2AzH^3\\2AzH^3\end{Bmatrix}(CAzS)^4Pt.$$

J'ai trouvé que le sulfocyanate de platosodiamine perd par l'ébullition 2 mol. $AzH^3$ et se change en platosulfocyanate de platosodiamine ainsi qu'en sulfocyanate de platosamine. Il ne se forme pas de sulfocyanate de platoso-sémidiamine.

On peut donc regarder comme une règle que la platosamine se transforme en platosodiamine par la perte de $2AzH^3$, et que la platoso-sémidiamine se produit par l'addition directe de l'ammoniaque aux sels platineux.

7. L'*azotate* $R.O^2.2AzO^2$ forme des croûtes blanchâtres, composées de cristaux aplatis et d'aiguilles mal définies.

| | Trouvé. | Calculé. |
|---|---|---|
| Platine | 55,59 | 55,60 |
| Azote | 15,80 | 15,74 |

L'azotate donne, avec le chlore, le chlorure de platino-sémidiamine; il réduit le chloroplatinate de sodium et les sels ferriques.

L'acide nitreux, préparé par l'amidon et l'acide nitrique, donne l'azotite de platoso-sémidiamine. L'acide chlorhydrique précipite de la solution de l'azotate de chlorure du platoso-sémidiamine.

8. L'*azotite* $R.O^2.2AzO$ a été décrit par M. Lang, qui l'a obtenu par l'addition de l'ammoniaque au nitrite platineux. Je l'ai préparé par l'action de l'acide nitreux sur l'azotate de platoso-sémidiamine et par double décomposition entre le chlorure et l'azotite de potassium. Il forme de longues aiguilles soyeuses, qui se décomposent violemment quand on les chauffe. Il est très-peu soluble dans l'eau.

| | Trouvé. | Calculé. |
|---|---|---|
| Platine | 61,22 | 61,09 |
| Azote | 16,58 | 17,29 |
| Hydrogène | 2,19 | 1,85 |
| Oxygène | (20,01) | (19,77). |

L'acide chlorhydrique n'attaque guère l'azotite à la température ordinaire ; mais lorsqu'on chauffe le mélange, il se produit des vapeurs rouges et on obtient des écailles hexagonales du chlorure de platino-sémidiamine. L'acide nitrique dissout l'azotite, et on obtient par l'évaporation un sirop incristallisable. L'azotite se combine directement au chlore et au brome. Lorsqu'on fait passer un courant d'acide sulfureux à travers une solution bouillante de l'azotite, elle se colore en vert et on obtient par évaporation un corps amorphe vert.

Digitized by Google

9. Le *sulfate* $RO^2.SO^2$ a été obtenu par le chlorure et le sulfate d'argent; il forme des croûtes cristallines d'un blanc jaunâtre.

| | Trouvé. | Calculé. |
|---|---|---|
| Platine | 59,85 | 60,35 |
| Soufre | 10,10 | 9,76 |

10. L'*oxalate*. a. $RO^2C^2O^2 + 2H^2O$ se sépare sous la forme d'aiguilles microscopiques incolores, lorsqu'on ajoute de l'oxalate d'ammonium à la solution de l'azotate.

| | Trouvé. | Calculé. |
|---|---|---|
| Pt | 55,21 | 55,60 |
| C | 6,98 | 6,74 |
| H | 3,21 | 2,89 |

Le sel perd à 100° 10,20 $^0/_0 = 2$ mol. $H^2O$.

b. $RO^2C^2O^3$ obtenu par l'acide oxalique et l'azotate.

| | Trouvé. | Calculé. |
|---|---|---|
| Platine | 60,96 | 61,86. |

11. Le *sulfite chloré* $R\begin{cases}Cl\\O.SO.OH\end{cases}$ se forme lorsqu'on fait passer pendant plusieurs heures un courant d'acide sulfureux à travers une solution bouillante du chlorure.

La solution, évaporée au bain-marie, dépose des aiguilles incolores assez solubles.

| | Trouvé. | Calculé. |
|---|---|---|
| Platine | 56,47 | 56,80 |
| Chlore | 10,75 | 10,18 |
| Soufre | 9,10 | 9,18. |

12. *Sulfites doubles :*

a. *Sulfite d'ammonium chloré* $R\begin{cases}O.SO.O(RCl)'\\O.(SO.)^2O^3AzH^4\end{cases} + 2H^2O$. Il a été obtenu par l'ébullition du chlorure en excès avec une solution du sulfite d'ammonium. Par le refroidissement, l'excès du chlorure dissous se sépare, et l'alcool ajouté aux eaux mères en sépare un corps huileux, qui se prend bientôt en une masse cristalline, qu'on purifie par solution dans l'eau et précipitation par l'alcool.

Ce sel forme des cristaux volumineux prismatiques très-solubles.

| | Trouvé. | Calculé. |
|---|---|---|
| Platine | 47,39 | 47,72 |
| Chlore | 4,92 | 4,28 |
| Soufre | 11,44 | 11,58. |

Digitized by Google

M. Peyrone a obtenu aussi un sulfite chloré par l'action du sulfite d'ammonium sur le chlorure. Il renferme probablement

$$2\left[Pt\begin{Bmatrix}2AzH^3Cl\\O(SO)^2O^3AzH^4\end{Bmatrix}\right] + H^2O.$$

b. *Sulfite d'ammonium* $R\begin{Bmatrix}O.SO.OAzH^4\\O(SO)^2O^3AzH^4\end{Bmatrix}$. Ce sel est obtenu par la dissolution du chlorure (n° 1) dans un excès du sulfite d'ammonium. Par l'addition d'alcool, il se dépose des gouttes huileuses, qui se solidifient bientôt. Le corps cristallin ainsi obtenu est purifié par cristallisation. Il cristallise en aiguilles minces, très-solubles.

| | Trouvé. | Calculé. |
|---|---|---|
| Platine | 37,10 | 36,38 |
| Soufre | 18,24 | 17,65. |

Ce sel donne avec les solutions des nitrites de baryum et d'argent les sels suivants :

c. *Sulfite de baryum* $R\begin{Bmatrix}O.SO.O\\O(SO)^2O^3\end{Bmatrix}Ba^2 + H^2O$. Poudre blanche ressemblant à la magnésie.

| | Trouvé. | Calculé. |
|---|---|---|
| Platine | 25,91 | 25,90 |
| Baryum | 35,60 | 35,87 |
| Soufre | 12,36 | 12,57. |

d. *Sulfite d'argent* $R\begin{Bmatrix}O.SO.O\\O(SO)^2O^3\end{Bmatrix}2Ag^2$. Précipité blanc.

| | Trouvé. | Calculé. |
|---|---|---|
| Platine | 21,88 | 21,89 |
| Argent | 48,44 | 47,79 |
| Soufre | 10,93 | 10,62. |

C. PLATOSO-MONODIAMINE, $R = Pt\begin{Bmatrix}2AzH^3\\AzH^3.\end{Bmatrix}$

1. Le *chlorure* $RCl^2$ (séché à 100°) a été obtenu par l'azotate et l'acide chlorhydrique. Il cristallise en aiguilles incolores ou en écailles nacrées. Il est très-soluble.

| | Trouvé. | Calculé. |
|---|---|---|
| Platine | 62,20 | 61,88 |
| Chlore | 22,23 | 22,18 |
| Azote | 13,16 | 13,13 |
| Hydrogène | (2,41) perte | 2,81. |

Le chlorure s'unit au chlore et produit ainsi le chlorure de platinomonodiamine. Lorsqu'on mélange sa solution avec du chloroplatinite de potassium, on obtient le sel suivant.

Digitized by Google

2. Le *chloroplatinite* $2RCl.PtCl^2$ a déjà été décrit par M. Peyrone. Il se forme souvent, mais toujours en petite quantité, lorsqu'on laisse tomber de l'ammoniaque dans une solution de chlorure platineux, et se sépare en écailles carrées brillantes, de couleur chamois. J'en ai obtenu plusieurs grammes par le procédé suivant. La solution du protochlorure de platine est mélangée avec de l'ammoniaque en excès sans la laisser s'échauffer. Après quelques heures, il se dépose une masse volumineuse jaune verdâtre. On filtre et la solution filtrée, incolore, est additionnée d'une solution de protochlorure de platine en excès. On obtient un précipité volumineux d'une belle couleur verte; on chauffe à l'ébullition et on filtre rapidement, pour séparer le sel vert de Magnus qui s'est formé. Par le refroidissement de la solution, on obtient des cristaux brillants de chloroplatinite de platoso-monodiamine. On n'en obtient jamais que des quantités extrêmement faibles.

Le chlorure forme des écailles carrées très-légères, de couleur brun-chamois et douées d'un éclat presque métallique.

Il est très-peu soluble dans l'eau froide, plus facilement dans l'eau chaude.

L'azotate d'argent le décompose en formant un précipité brun, de chloroplatinite d'argent, et une solution qui contient l'azotate de platoso-monodiamine.

Le permanganate de potassium et l'acide chlorhydrique donnent avec ce sel des octaèdres de chloroplatinate de potassium, puis des tables hexagonales et rhombiques de chlorure de platino-monodiamine.

Ce sel, qui est isomérique avec le sel vert de Magnus et les chlorures de platosamine et de platoso-sémidiamine, contient :

| | Trouvé. | Calculé. |
|---|---|---|
| Platine | 64,94 | 65,35 |
| Chlore | 23,74 | 23,42. |

3. L'*azotate* $R.O^2.2AzO^2 + H^2O$ a été préparé avec le sel précédent et l'azotate d'argent. La solution incolore filtrée laisse, par l'évaporation au bain-marie, une masse saline qu'on lave avec de l'alcool et qu'on purifie par recristallisation. L'azotate forme des croûtes d'un blanc jaunâtre, composées de cristaux mal définis. Chauffé, il se décompose violemment. Il s'unit au brome et produit ainsi l'azotate bromé de platino-monodiamine.

| | Trouvé. | Calculé. |
|---|---|---|
| Platine | 50,67 | 50,62 |
| Azote | 18,13 | 17,91. |

Digitized by Google

4. Le *sulfate* $R.O^2.SO^2$ (séché à 100°), obtenu avec le chloroplatinite et le sulfate d'argent, forme des croûtes d'un blanc de neige, assez solubles.

| | Trouvé. | Calculé. |
|---|---|---|
| Platine | 56,79 | 57,38 |
| Soufre | 9,65 | 9,28 |
| Azote | 11,90 | 12,18. |

# ANALYSE DES MÉMOIRES DE CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE

## PUBLIÉS EN FRANCE ET A L'ÉTRANGER.

## CHIMIE GÉNÉRALE.

### Sur la durée de volatilisation et de condensation des corps solides, par M. Al. NAUMANN (1).

Parmi les corps solides qui possèdent une tension de vapeur appréciable au-dessous de leur point de fusion, l'auteur a choisi pour ses recherches le sesquichlorure de carbone $C^2Cl^6$, qui fond à 160° et bout à 182°, et la naphtaline fusible à 79°,2 et bouillant à 218°.

Dans ces expériences, on a employé l'appareil de Hofmann pour les densités de vapeur, disposé de manière que le manchon dans lequel circule la vapeur ne descende qu'un peu au-dessous de la hauteur à laquelle doit descendre le mercure ; de la sorte l'équilibre de température s'établit plus vite lorsqu'on chauffe ou qu'on refroidit. Le diamètre du tube barométrique était de 16 millim. et l'espace rempli de vapeur de 17 cent. cubes seulement.

Pour le sesquichlorure de carbone, la colonne de mercure prit une position constante après 2 minutes, au plus, après 5 pour chaque température déterminée. On maintenait la température à 100° à l'aide de la vapeur d'eau, à 78° à l'aide de la vapeur d'alcool et à 15° par un courant d'eau. Il en fut de même pour la naphtaline ; seulement celle-ci est liquide à 100° et ne se solidifie pas à 78° par le refroidissement ; mais elle est solide à 78° si l'on part d'une température inférieure.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLIX, p. 334. Septembre 1871. — *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 646 (1871), n° 22.

Digitized by Google

Il résulte de là que *la volatilisation des corps solides dans le vide et leur condensation subséquente se font dans un temps très-court.* L'expérience sur la naphtaline a montré, en outre, que la tension pour une même substance et pour une même température est indépendante de l'état solide ou liquide du corps.

Voici les résultats numériques obtenus par l'auteur :

| | A 15° | A 78° | A 100° | Point d'ébullition. | Fusion. |
|---|---|---|---|---|---|
| $C^2Cl^6$ | 1mm | 13mm,5 | 31mm | 182° | 160° |
| $C^{10}H^8$ | 2mm | 9mm | 20mm,5 | 218° | 79°,2 |

**Sur les tensions de dissociation du carbamate d'ammonium, par M. Al. NAUMANN (1).**

Voici les conclusions du Mémoire de l'auteur :

1° Le carbamate d'ammonium $CH^6Az^2O^2$ n'est pas volatil sans décomposition ; il se dédouble complétement en anhydride carbonique et en ammoniaque lorsqu'il se réduit en vapeur.

2° Pour chaque température, il y a une tension de dissociation constante et un équilibre tel, que les quantités de molécules de carbonate qui se décomposent et qui se reconstituent sont égales dans des temps égaux.

3° La courbe qui représente ces tensions de dissociation est continue et analogue à la courbe des tensions de vapeur des corps liquides et solides.

TENSION DE DISSOCIATION DU CARBAMATE D'AMMONIUM.

| Température. | Tension. | Température. | Tension. | Température. | Tension. | Température. | Tension. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| — 15° | 2mm,6 | 10° | 29mm,8 | 26° | 97mm,5 | 42° | 278mm |
| — 10 | 4 8 | 12 | 34 0 | 28 | 110 | 44 | 316 |
| — 5 | 7 5 | 14 | 39 0 | 30 | 124 | 46 | 354 |
| 0 | 12 4 | 16 | 46 5 | 32 | 143 | 48 | 402 |
| + 2 | 15 7 | 18 | 53 7 | 34 | 166 | 50 | 470 |
| 4 | 19 0 | 20 | 62 4 | 36 | 191 | 55 | 600 |
| 6 | 22 0 | 22 | 72 0 | 38 | 219 | 60 | 770 |
| 8 | 25 7 | 24 | 84 8 | 40 | 248 | | |

4° La dissociation et la recombinaison du carbamate d'ammonium

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLX, p. 1. Octobre 1871. — *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 779 et 815 (1871), nos 14 et 15.

Digitized by Google

ne se font que très-lentement. Cette durée est notablement diminuée lorsqu'on augmente la surface du carbamate en excès.

5° Les vitesses de dissociation et de recombinaison sont d'autant plus petites que la tension existante se rapproche davantage, en plus ou en moins, de l'équilibre de tension.

6° La vitesse de dissociation, toutes choses étant égales d'ailleurs, paraît être plus grande pour des températures élevées que pour des températures faibles.

Nous devons, pour le développement de ces considérations, renvoyer le lecteur au mémoire original.

### Recherches électrothermochimiques, par MM. E. MULDER et E. van EMBDEN (1).

*Réduction de l'acide carbonique.* Cette réduction, à l'état d'oxyde de carbone, peut se faire quantitativement en introduisant dans une cloche, remplie en partie d'acide carbonique sur le mercure, un système de deux fils de cuivre portant chacun un petit cône de charbon en regard l'un de l'autre. L'un des fils est engagé dans un tube de verre dont une extrémité est recourbée et reste en dehors de la cloche. L'un des électrodes d'un système de 4 à 5 éléments de Grove plonge dans la cuve à mercure, l'autre dans la partie extérieure du tube qui porte l'un des fils de cuivre. On observe ainsi facilement que le volume de gaz devient double.

On peut, à l'aide de cette disposition, effectuer facilement la combustion du graphite.

*Analyse du protoxyde d'azote.* L'appareil précédent est légèrement modifié; l'un des fils de cuivre porte une spirale horizontale de platine, l'autre un faisceau de fils de fer; le système étant introduit dans une cloche de protoxyde d'azote et le courant étant établi, le fil de fer brûle et le volume du gaz reste le même.

*Analyse du bioxyde d'azote.* L'expérience est la même, mais nécessite un courant plus fort. Le volume de gaz est, comme on sait, diminué de moitié.

On conçoit que cette méthode puisse se prêter à l'analyse d'autres gaz ou vapeurs, par exemple, de l'acide chlorhydrique, aussi bien qu'à la combustion du fer dans l'oxygène.

En modifiant un peu la disposition précédente, on peut facilement opérer la combustion du charbon, du phosphore, etc., dans une atmos-

(1) *Zeitschrift für Chemie*, t. VII, p. 1 et 312 (1871), nos 1 et 10.

Digitized by Google

phère limitée d'oxygène, en faisant passer l'extrémité du fil isolé par un tube de verre à travers une petite capsule d'argile, facile à confectionner; l'autre électrode, qui est en platine, est enroulée autour du tube de verre, et une de ses extrémités est mise en regard avec l'extrémité du fil de cuivre, tandis que l'autre bout sort de la cuve à mercure; en faisant passer le courant, on enflamme le corps soumis à l'expérience et l'on observe facilement le changement de volume du gaz. Il suffit pour l'expérience d'un élément de Grove.

### Sur une loi de dynamique chimique, par MM. GLADSTONE et TRIBE (1).

72 cent. cubes d'une solution de nitrate d'argent d'un titre connu sont introduits dans une éprouvette avec une lame de cuivre parfaitement propre de 3230 millimètres carrés. Au bout de 10 minutes on retire la lame, on la lave, on la pèse et l'on détermine ainsi le cuivre dissous. On répète l'expérience avec des solutions d'argent de concentration croissante et l'on trouve, 1° que la quantité de cuivre dissous dans l'unité de temps augmente plus rapidement que la concentration de la liqueur argentique; 2° que, pour les solutions d'argent depuis 0,35 $^0/_0$ jusqu'à 3,5 $^0/_0$, *lorsqu'on double la concentration, l'on triple la quantité de cuivre dissous.* Cette loi n'est pas vérifiée pour les liqueurs plus concentrées, qui attaquent moins le cuivre que le calcul ne le ferait supposer. Des expériences analogues furent faites avec le chlorure de cuivre et le zinc, le sulfate de cuivre et le zinc, le nitrate de plomb et le zinc, le sulfate de cuivre et le fer, etc. Dans tous les cas, lorsqu'il n'y a pas d'action secondaire et avec des liqueurs étendues, la loi des 2/3 se vérifie.

On a répété les expériences en faisant déposer l'argent non plus sur le cuivre, mais sur une lame d'argent reliée à celle-ci et entourée d'une solution de nitrate de cuivre placée dans un vase poreux plongeant dans le nitrate d'argent. La perte de poids du cuivre fut dans ce cas presque exactement celle qu'on pouvait calculer d'après la concentration du nitrate d'argent. L'action chimique est accélérée non pas seulement par la concentration de la solution de nitrate d'argent, mais encore par celle du nitrate de cuivre. Dans l'expérience primitive elle l'est également par l'addition d'un sel quelconque. C'est, comme on voit, une question de conductibilité électrique.

(1) *Proceedings of the Royal Society*, t. XIX, p. 498. — *Journal of the Chemical Society* [2], t. IX, p. 1123. — *Chemical News*, t. XXIV, p. 4 et 63.

Digitized by Google

**Note sur les phénomènes calorifiques qui accompagnent la transformation de l'acide hypoazotique en acide azotique et l'introduction de ces deux corps dans les composés organiques**, par **MM. L. TROOST** et **P. HAUTEFEUILLE** (1).

L'analyse des phénomènes de substitution montre que dans la substitution du chlore, par exemple, la chaleur dégagée est la somme algébrique de la chaleur de formation de l'acide chlorhydrique aux dépens de l'hydrogène de la matière organique, et de celle qui est dégagée lors de la substitution du chlore à l'hydrogène. De même, dans les produits de substitution nitrée; la chaleur dégagée sera empruntée à deux sources : la chaleur de formation de l'eau par la combustion de l'hydrogène de la matière organique aux dépens de l'oxygène de l'acide nitrique, et la chaleur dégagée dans la substitution de $AzO^4$ à H.

Comme la chaleur dégagée dans la réduction de l'acide nitrique par l'hydrogène libre était inconnue, les auteurs l'ont déterminée.

La chaleur de combustion de l'hydrogène aux dépens de l'acide nitrique sera exprimée par 34460 calories diminuées du nombre de calories que dégage l'acide hypoazotique en se combinant à l'oxygène et à l'eau pour former l'acide azotique dans l'état de concentration où se trouverait l'acide soumis à la réduction.

Pour faire cette dernière détermination, on place dans la moufle du calorimètre de Favre et Silbermann un tube de verre mince, scellé à la lampe et contenant de l'oxygène, une petite quantité d'eau et une ampoule très-fragile remplie d'un poids connu d'acide hypoazotique. On détermine, par une secousse, la rupture de l'ampoule, et, quand la coloration qui s'est formée a disparu, on casse la pointe effilée du tube et on y introduit une nouvelle quantité d'eau placée d'avance dans le moufle voisin. L'acide nitrique produit était dissous dans 100 fois son poids d'eau, et l'acide nitreux qui l'accompagne était assez dilué pour ne pas se décomposer dans le temps très-court qui s'écoule entre la détermination calorimétrique et le dosage par le permanganate de potasse.

Les données sur la chaleur de constitution de l'acide azoteux étant incertaines, on a éliminé l'influence perturbatrice résultant de sa présence en comparant les nombres obtenus dans les expériences qui présentent les proportions les plus différentes d'acide azoteux.

(1) *Comptes rendus*, t. LXXIII, p. 379.

Digitized by Google

| | Acide azotique. | Acide azoteux. | Chaleur dégagée par 1 équiv. d'acide hypoazotique se changeant en acide azotique et en acide azoteux. |
|---|---|---|---|
| N° 1. | 91,43 | 8,57 | 20370 cal. |
| N° 2 | 85,82 | 14,12 | 11340 |
| N° 3 | 81,70 | 18,30 | 6365 |

La quantité de chaleur que dégagerait 1 équiv. d'acide hypoazotique en se transformant uniquement en acide azotique serait égale à 23500 calories. La réduction de ce même acide nitrique par l'hydrogène s'accompagne donc d'un dégagement de chaleur égal à 34460 — 23500 = 10960 cal. par équivalent. La réduction de l'acide au maximum de concentration dégage 17500 calories ; celles des acides de densités 1,48, 1,46, 1,43, en donnent 17100, 16900 et 15300. Les effets calorifiques diffèrent donc beaucoup suivant la concentration.

La valeur calorifique de la réduction de l'acide nitrique au degré de concentration employé dans les expériences de substitution, est toujours plus petite que la quantité totale de chaleur observée. — Les produits nitrés substitués ne gardent donc pas, comme le chlorure d'azote, la totalité de la chaleur disponible au moment de la réaction; ils en perdent une fraction qu'on obtient dans chaque cas particulier, en retranchant des phénomènes calorifiques mesurés la chaleur de réduction qui correspond à l'acide nitrique employé.

| Produits de substitution. | Chaleur dégagée par 1 équiv. de la matière organique. | Chaleur fournie par la réduction de l'acide nitrique employé. | Chaleur perdue par le composé. |
|---|---|---|---|
| Nitrobenzine | 38400 | 16900 | 21500 |
| Binitrobenzine | 76800 | 34400 | 42400 |
| Nitrotoluène | 38000 | 16900 | 21100 |
| Binitrotoluène | 76000 | 34400 | 41600 |
| Nitronaphtaline | 36500 | 15200 | 21300 |
| Binitronaphtaline | 73000 | 32300 | 40100 |

La production des éthers nitriques s'accompagne d'un dégagement calorifique moindre :

| Éthers nitriques. | Chaleur dégagée par équivalent du corps. | Chaleur dégagée par équivalent d'acide azotique fixé. |
|---|---|---|
| Nitroglycérine | 19000 cal. | 6300 cal. |
| Coton-poudre | 52000 | 10400 |
| Nitromannite | 24500 | 4080 |

Les valeurs obtenues dans ce cas mesurent les phénomènes calorifiqués qui accompagnent la mise en liberté de 2 équiv. d'eau ou d'un multiple de ce nombre, et leur remplacement par 1 ou plusieurs équivalents d'acide azotique monohydraté.

Digitized by Google

**Recherches thermochimiques sur la série du cyanogène, par M. BERTHELOT (1).**

I. Acide cyanhydrique. — 1. Un poids connu de cet acide a été décomposé par l'acide chlorhydrique très-concentré. La transformation terminée, on a étendu le mélange avec une grande quantité d'eau et on a mesuré la nouvelle quantité de chaleur dégagée. On déduit de là la chaleur dégagée par la réaction :

$$C^2AzH + HCl + 2H^2O^2 = C^2H^2O^4 + AzH^4Cl$$

soit 10,900 calories.

On tire de là la chaleur de formation de l'acide cyanhydrique par les éléments,

$$C^2H + Az = C^2HAz \text{ liquide....37700 cal.}$$

2. Le même acide, en présence d'une grande quantité d'eau, dégage environ + 400. La formation de l'acide dissous absorbe donc — 37300.

3. La chaleur de vaporisation de cet acide est de 5700 pour CyH. La formation de l'acide gazeux, à partir des éléments, absorbe donc — 43400 calories.

4. On déduit de là :

Chaleur de combustion de l'acide cyanhydrique liquide + 166000
+ 172000

5. En résumé, l'acide cyanhydrique est formé, à partir des éléments, avec absorption de chaleur : anomalie générale pour les combinaisons du carbone.

6. Les corps formés avec absorption de chaleur depuis leurs éléments sont particulièrement aptes à éprouver des condensations et des transformations polymériques.

7. L'union directe du cyanogène avec l'hydrogène absorberait 2400 cal. pour 1 équivalent, aussi n'a-t-elle pas lieu directement, tandis que l'hydrogène s'unit directement au chlore, au brome et à l'iode.

La formation directe se fait d'autant plus difficilement que la chaleur dégagée est moins forte.

8. L'acide cyanhydrique se forme directement par l'union de l'acétylène et de l'hydrogène, et cependant cette union a lieu avec absorption de 42000 calories ; mais elle s'effectue sous l'influence de l'étincelle et des travaux particuliers accomplis par le courant électrique.

(1) *Comptes rendus*, t. LXXIII, p. 448.

Digitized by Google

9. La formation de l'acide cyanhydrique au moyen du formiate d'ammoniaque absorberait 13400 cal. si elle pouvait avoir lieu à la température ordinaire avec le sel solide. Le sel fondu absorbera près de 36000 cal. en produisant de l'eau et de l'acide cyanhydrique en vapeur.

10. La décomposition de la formiamide $C^2H^3AzO^2$ par l'acide chlorhydrique concentré a dégagé 1400 cal. (chiffre donné sous réserves); résultat duquel on peut conclure encore que la transformation du formiate d'ammoniaque fondu en formiamide et en eau à l'état gazeux doit absorber un nombre voisin de 18000 cal.

11. Réciproquement, la fixation des éléments de l'eau soit sur l'amide, soit sur le nitrile formique en dissolution avec reproduction du sel ammoniacal dissous, dégage 1400 cal. pour l'amide et 10800 pour le nitrile.

II. Cyanure de potassium. — CyH en se dissolvant dans 40 fois son poids d'eau dégage 400 cal.

CyH étendu et KO étendue dégagent 2960 c.

CyK pur en se dissolvant dans beaucoup d'eau (1 pour 140) en absorbe 2960.

On déduit de ces nombres que la chaleur dégagée dans la formation du cyanure de potassium depuis ses éléments = + 12200 cal.

2. La formation directe du cyanure de potassium semble avoir lieu en effet à une haute température lorsqu'on fait agir l'azote sur du charbon imprégné de carbonate de potasse.

3. L'union du cyanogène avec le potassium a lieu directement. Cette union dégage 53000 cal.

4. La substitution du chlore au brome vis-à-vis de K dégage 13500 cal.
La substitution du brome à l'iode id. 12900 »
C'est à peu près le même chiffre.

Au contraire, la substitution du chlore au cyanogène donne des résultats divergents. Cette divergence est corrélative de la grande différence qui existe entre les chaleurs de dissolution des deux hydracides comme entre leurs chaleurs de combinaison avec la potasse.

5. Il y a très-peu de chaleur dégagée dans l'union de l'acide cyanhydrique avec la potasse; aussi ce cyanure est-il détruit par les acides les plus faibles, même par l'acide carbonique.

6. La production du formiate de potasse par le cyanure de potassium dissous a lieu directement, mais lentement. Elle dégage 8500 cal.

Le même formiate se fait facilement par l'action du cyanure de potassium fondu sur la vapeur. La chaleur dégagée est de 19000 cal.

Digitized by Google

III. Cyanhydrate d'ammoniaque. — 1. L'union de HCy avec l'ammoniaque dissoute dégage environ 1300 cal.

La dissolution de ce sel dans 180 p. d'eau absorbe 4400 cal.

2. Il résulte de ces chiffres que l'union du gaz cyanhydrique et du gaz ammoniac, avec production du sel solide, dégage 20500 cal., c'est-à-dire la moitié seulement de la chaleur dégagée dans la formation du chlorhydrate, du bromhydrate et de l'iodhydrate d'ammoniaque.

3. Depuis les éléments on aurait

$$C^2 + Az^2 + H^2 = 2C^2AzH,AzH^3 + 5500 \text{ cal.}$$

La formation du chlorhydrate d'ammoniaque dégage 88000 cal.

IV. Cyanure de mercure. — 1. La formation du cyanure de mercure depuis les éléments absorberait environ 41000 cal. Aussi ne se produit-il pas directement.

2. La substitution simple du chlore au cyanogène, avec formation de chlorure de mercure, dégagerait 25000 cal.

V. Cyanate de potasse. — 1. La décomposition du cyanate de potasse par l'acide chlorhydrique dégage 28800 cal.

2. La dissolution de ce sel dans 300 p. d'eau absorbe 5200 cal. On déduit de là que la formation du cyanate depuis ses éléments dégage 108400 cal.

3. L'union du cyanure de potassium avec l'oxygène pour former du cyanate dégage dès lors 108400-12000 = 96200 cal. Cette énorme chaleur explique pourquoi le cyanure de potassium offre une si grande tendance à s'oxyder.

Le cyanate de potasse dissous, en se changeant en carbonate de potasse et en carbonate d'ammoniaque dissous, dégage à peu près 23300 cal.

Il se produit 13000 cal. environ pour la transformation du cyanate de potasse fondu et de la vapeur d'eau en carbonate de potasse, acide carbonique gazeux et ammoniaque. Or on sait avec quelle facilité se produit cette réaction.

4. Les chiffres précédents montrent avec quel soin on doit éviter l'intervention de l'oxygène et celle de la vapeur d'eau dans la préparation du cyanure de potassium. Ils expliquent aussi pourquoi ce sel, préparé par voie sèche, renferme de grandes quantités de carbonate de potasse. En effet, la réaction

$$C^2AzK + O^2 + 3HO = CO^2KO + CO^2 + AzH^3$$

dégage près de 110000 cal.

Digitized by Google

VI. Chlorure de cyanogène. — 1. Le chlorure de cyanogène, en se changeant en acide carbonique et en chlorures de potassium et d'ammonium sous l'influence de la potasse étendue, dégage 61700 cal.

La chaleur de vaporisation du chlorure de cyanogène est de 8800 calories.

2. On conclut de ces nombres que la production du chlorure de cyanogène gazeux, à partir de ses éléments, absorbe 23300 cal.
liquide id. id, 14500 »

VII. Iodure de cyanogène. — La réaction de l'iode solide sur le cyanure de potassium dissous dégage 6400 cal.

La dissolution de l'iodure de cyanogène dans 75 p. d'eau absorbe pour Cyl 2800 cal. On tire de là :

$$C^2 + Az + I = C^2AzI \text{ (solide)} - 53100 \text{ cal.}$$
$$Cy + I = Cyl \quad » \quad - 12100 \ »$$

VIII. Bromure de cyanogène. — La production de ce corps par l'action du brome sur le cyanure de potassium dissous dégage 35400 cal. environ. On tire de là :

$C^2 + Az + Br = C^2AzBr$ (dissous) — 40000 cal.
$C^2AzBr$ solide produirait environ — 37000 »
$Cy + Br = CyBr$ (solide) + 4000 »

En résumé, l'union du cyanogène avec le chlore dégage beaucoup de chaleur. Avec le brome, le dégagement est faible ou nul suivant l'état du bromure. Avec l'iode, il y a toujours absorption de chaleur. Aussi s'explique-t-on aisément pourquoi la formation de l'iodure et même celle du bromure n'ont lieu qu'à la condition d'employer le cyanure de potassium, c'est-à-dire de faire intervenir une énergie supplémentaire, celle qui est due à la formation de l'iodure ou du bromure de potassium.

**Sur la formation des composés organiques qui dérivent de l'acide azotique**, par **M. BERTHELOT** (1).

La force explosive des composés nitrocarbonés résulte d'une sorte de combustion interne, et cette force est d'autant plus grande que la combustion développe plus de gaz et plus de chaleur. Or la chaleur dégagée par la combustion sera d'autant plus considérable, toutes choses égales d'ailleurs, que l'union préalable de l'acide azotique avec le principe organique aura dégagé moins de chaleur, c'est-à-dire que

(1) *Comptes rendus*, t. LXXIII, p. 260.

Digitized by Google

l'énergie du système formé par l'acide comburant et le corps combustible aura été moins diminuée pendant la combinaison.

L'auteur a mesuré la chaleur dégagée dans la formation des dérivés azotiques les plus importants, l'éther azotique, la nitroglycérine, la nitromannite, la poudre-coton, l'amidon azotique, les benzines nitrée, binitrée et chloronitrée, l'acide binitrobenzoïque, etc.

*Ether nitrique.* La formation de ce composé, d'après l'équation

$$C^4H^6O^2 + AzO^6H = C^4H^4(AzO^6H) + H^2O^2,$$

étant rapportée aux corps inscrits dans cette équation et à la température ordinaire, dégage 5800 calories pour 91 grammes d'éther.

L'expérience est fort délicate. Pour le calcul des expériences on a dû tenir compte de l'hydratation préalable de l'acide employé ($AzO^6H$,2/3HO); de la dissolution dans la liqueur acide de l'eau formée pendant la réaction ; enfin, de la dissolution de l'éther azotique.

L'auteur a tracé par expérience la courbe des chaleurs d'hydratation de l'acide azotique, et les courbes analogues pour les mélanges de l'acide azotique avec l'acide sulfurique, ainsi que pour l'hydratation de l'acide sulfurique. Ces courbes sont nécessaires pour calculer les effets complexes qui résultent de la soustraction d'une partie de l'acide azotique absorbé par la formation des corps nitrés, et de la production simultanée de l'eau. Enfin, tous les résultats ont été rapportés à l'acide monohydraté pur $AzO^6H$.

La formation de l'éther azotique au moyen de l'alcool et de l'acide azotique, dégageant 5800 calories ou 6000 en nombre rond, on déduit de ce nombre que la formation du même éther par ses éléments, dégage 65500 cal. ; sa combustion par un excès d'oxygène : 295000.

*Nitroglycérine.* Elle a été préparée dans le calorimètre au moyen de l'acide nitrosulfurique, dans des conditions analogues à celles qu'a décrites M. Champion, dans lesquelles le rendement s'élève aux quatre cinquièmes de la valeur théorique, les oxydations secondaires étant évitées. Sa réaction dégage 13000 cal., soit 4300 par équivalent d'acide fixé.

Ce chiffre, plus faible que le précédent, montre que l'acide et la glycérine ont conservé presque toute leur énergie réciproque dans la combinaison ; ce qui explique la décomposition si facile de la nitroglycérine et ses effets redoutables.

*Nitromannite.* Les nombres obtenus conduisent à 21200 calories pour la réaction

$$C^{12}H^{14}O^{12} + 6(AzO^6H) = C^{12}H^2(AzO^6H)^6 + 6H^2O^2,$$

soit 3500 calories par équivalent d'acide fixé.

Digitized by Google

*Poudre-coton.* Ce corps a été préparé avec l'acide nitrosulfurique. On a arrêté chaque fois l'expérience au bout de vingt minutes et on a pesé la poudre-coton pour avoir le poids d'acide fixé. Il s'est élevé chaque fois à $4\,^1/_2$ équivalents. La chaleur dégagée est de 11000 cal. par équivalent d'acide fixé, soit pour la réaction normale :

$$C^{24}H^{20}O^{20} + 5(AzO^6H) = C^{24}H^{10}O^{10}(AzO^6H)^5 + 5H^2O^2,$$

55000 calories. Ces chiffres l'emportent sur ceux de la nitroglycérine, ce qui explique la stabilité relative plus grande de la poudre-coton.

*Amidon azotique.* La réaction dégage 12000 calories.

*Nitrobenzine.* La réaction normale dégage 36200 cal.

*Binitrobenzine.* La réaction normale dégage 36060 calories, la binitrobenzine étant solide.

La chaleur dégagée est donc proportionnelle au nombre d'équivalents fixés. Cette quantité étant beaucoup plus grande pour ces corps que pour la nitroglycérine, la poudre-coton, etc., on comprend pourquoi l'énergie explosive des derniers composés est plus grande et leur stabilité moindre ; enfin, pourquoi ils se comportent comme des éthers, décomposables par la potasse. La potasse, dont l'union avec l'acide azotique ne dégage que 14000 calories environ, ne peut fournir l'énergie nécessaire pour reconstituer l'acide et la benzine dont l'union a dégagé 36000 calories. Ce chiffre est à peu près la quantité de chaleur dégagée dans la réaction de l'hydrogène sur l'acide azotique, l'eau et l'acide azoteux étant liquides. Cette remarque montre que la formation des benzines nitrées peut être assimilée à une oxydation, tandis que la formation de l'éther azotique et de la nitroglycérine représente une simple restitution des éléments de l'acide à ceux de l'eau.

*Benzine chloronitrée.* La réaction dégage 36000 calories.

*Acide nitrobenzoïque.* La réaction dégage encore 36000 calories environ. Ce chiffre se retrouve donc à peu près constant dans la nitrification de la benzine et de ses dérivés immédiats (1).

### Sur l'influence de la calcination à diverses températures sur la densité et les propriétés thermochimiques de la magnésie, par M. DITTE (2).

Les densités sont prises dans l'essence de térébenthine. On fait le vide dans le flacon à densité où l'on a introduit la magnésie, puis on y

(1) L'exactitude des résultats obtenus par M. Berthelot vient d'être contestée par M. Thomsen, dans une critique insérée dans les *Berichte der Deutsche chemische Gesellschaft*, 1871, n° 5. (*Réd.*)

(2) *Comptes rendus*, t. LXXIII, p. 111, 191 et 271.



Digitized by Google

laisse rentrer doucement de l'essence de térébenthine dont la densité et la dilatation ont été déterminées au préalable. On fait de nouveau le vide; puis on fait bouillir l'essence et on laisse refroidir sous une cloche. On prend ensuite la densité à 0° et à 100°. Voici les nombres obtenus.

*Magnésie calcinée* à 350°.

| | I | II | Moyenne |
|---|---|---|---|
| Densité à 0° | 3,1952 | 3,1912 | 3,1932 |
| Densité à 100° | 3,0982 | 3,0962 | 3,0971 |
| Coeff. de dilat. de 0 à 100. ($\alpha$). | 0,0003134 | 0,0003075 | 0,0003104 |

Cette magnésie a été dissoute dans l'acide sulfurique contenant 262$^{gr}$,7 $SO^4H^2$ par litre. La chaleur dégagée a été déterminée à l'aide du calorimètre à mercure. On a trouvé pour 1 gramme de magnésie

| I | II | Moyenne |
|---|---|---|
| 834,5 | 831,1 | 832,8 |

La magnésie étudiée fait prise avec l'eau, et se convertit en un hydrate pâteux. Au bout de quelques mois l'aspect et la consistance ont peu changé. Séché à 100° ce corps dégage avec l'acide chlorhydrique (192$^{gr}$,5 HCl par litre) 491 cal. 2 par gramme.

*Magnésie calcinée* à 440°.

| | I | II | Moyenne |
|---|---|---|---|
| Densité à 0° | 3,2016 | 3,2012 | 3,2014 |
| Densité à 100° | 3,1269 | 3,1257 | 3,1263 |
| $\alpha$ | 0,0002388 | 0,0002415 | 0,0002402. |

Chaleur de dissolution dans l'acide sulfurique pour un gramme :

| I | II | Moyenne |
|---|---|---|
| 922,5 | 919,1 | 920,8 |

La même magnésie s'hydrate et donne au bout de quelques mois une matière assez dure mais fragile; séchée à 100°, elle dégage avec l'acide chlorhydrique 497 cal. 6.

*Magnésie calcinée au rouge sombre.*

| | I | II | Moyenne |
|---|---|---|---|
| Densité à 0° | 3,2479 | 3,2484 | 3,2482 |
| Densité à 100° | 3,1915 | 3,1902 | 3,1909 |
| $\alpha$ | 0,0001735 | 0,0001793 | 0,0001764. |

Chaleur de dissolution dans l'acide sulfurique pour un gramme:

| I | II | Moyenne |
|---|---|---|
| 962,3 | 961,1 | 961,7. |

Digitized by Google

Cette magnésie donne un hydrate qui, au bout de deux mois, devient très-dur et translucide, semblable au marbre et plus dur que lui (D. à 0° = 2,604).

Chaleur de dissolution dans l'acide chlorhydrique :

| I | II | Moyenne |
|---|---|---|
| 634,8 | 630,0 | 632,6. |

*Magnésie calcinée au rouge-blanc.*

| | I | II |
|---|---|---|
| Densité à 0° | 3,5705 | 3,5692 |
| Densité à 100° | 3,5131 | » |
| α | 0,0001634 | » |

Chaleur de dissolution dans l'acide sulfurique, 1004 cal. 7.

Elle ne fait plus prise sous l'eau.

La magnésie dégage donc d'autant plus de chaleur qu'elle a été portée à une plus haute température et qu'elle se dissout plus lentement (1).

## Sur l'influence qu'exerce la cristallisation de l'oxyde de cadmium sur la chaleur dégagée pendant sa combinaison,

par **M. DITTE** (2).

L'oxyde a été dissous dans l'acide sulfurique contenant 382gr,5 $SO^4H^2$ par litre. Il a dégagé les quantités de chaleur suivantes mesurées à l'aide du calorimètre à mercure.

*Oxyde noir cristallisé*, de la calcination du nitrate, par gramme :

| I | II | Moyenne |
|---|---|---|
| 228,8 | 230,5 | 229,6. |

*Oxyde orangé amorphe* de la décomposition du carbonate (I et II) ou de la combustion du cadmium (III).

| I | II | III | Moyenne |
|---|---|---|---|
| 231,3 | 235,9 | 234,9 | 234,1. |

(1) M. Marignac a contrôlé les résultats annoncés par M. Ditte et ne les a pas trouvés exacts. D'après ses expériences, le degré de calcination est sans influence sur la quantité de chaleur dégagée par la dissolution de l'oxyde dans un acide. Ainsi, 1 gr. de magnésie, chauffée à 444°, au rouge et au rouge vif, a dégagé 874, 875 et 867 calories, en se dissolvant dans l'acide sulfurique.

De même, l'oxyde de zinc, calciné à diverses températures, a dégagé 261, 266 et 264 calories. Sa calcination a donc été sans influence. (*Archives des Sciences physiques et naturelles*, t. XLII, p. 209.)

(2) *Comptes rendus*, t. LXXIII, p. 272.

Digitized by Google

### Sur la couleur de l'iode et du brome par transmission, par M. ANDREWS (1).

La vapeur d'iode en couches minces transmet les rayons rouges et bleus, mais absorbe les verts. Elle est violette. Si la vapeur est suffisamment dense, elle absorbe aussi le rouge et paraît bleue. La solution d'iode dans $CS^2$ offre les mêmes particularités. La vapeur de brome chauffée en vase clos, en présence de son liquide, au point où toute la masse perd l'état liquide (au-dessus de son *point critique*), paraît absolument opaque et noire. Le brome liquide se fonce aussi en couleur lorsqu'on le chauffe.

### Sur les changements de couleur produits par la chaleur, par M. E. HOUSTON (2).

Passant en revue les changements de couleur que n'accompagne aucune altération et qui se reproduisent en sens inverse lorsque l'on soustrait le corps à l'action de la chaleur, l'auteur arrive à cette loi générale que, dans tous les cas, *l'élévation de température diminue la refrangibilité de la lumière émise*. Ainsi le réalgar orangé devient rouge, le chromate de plomb jaune devient orangé, l'iodure d'argent vert devient jaune et orangé, etc. Inversement, soumis à un grand froid, le chromate de plomb prend une teinte un peu verdâtre, la couleur du sulfure de mercure s'éclaircit, etc.

### Sur les spectres des gaz simples, par M. J.-A. ANGSTRÖM (3).

L'auteur, contrairement à l'opinion de Plücker et de M. Wüllner, soutient qu'un même gaz, à l'état incandescent, ne peut pas donner plusieurs spectres suivant la température. D'après lui, l'hydrogène n'a qu'un spectre, celui-là même qu'on retrouve dans la lumière du soleil et des étoiles. L'un des spectres, attribué par Plücker à l'hydrogène, serait dû à l'acétylène, et l'autre serait le spectre du soufre. Il en est de même pour l'oxygène, auquel M. Wüllner assigne trois spectres; l'un d'eux présente la plus grande analogie avec le spectre de l'oxyde de carbone, et l'autre serait le spectre du chlore.

(1) *Chemical News*, t. XXIII, p. 75.
(2) *Chemical News*, t. XXIV, p. 177.
(3) *Comptes rendus*, t. LXXIII, p. 369.

Digitized by Google

**Sur les spectres du carbone, du bore, du silicium, du titane et du zirconium,**
**par MM. L. TROOST et P. HAUTEFEUILLE (1).**

Les auteurs ont examiné le spectre de l'étincelle d'induction dans les chorures des éléments ci-dessus mentionnés. On a éliminé les raies communes qui appartiennent au chlore. Les autres raies ont été enregistrées. On s'est surtout appliqué à signaler les régions du spectre où elles se présentent avec le plus d'éclat et les limites du spectre visible. La disposition et la perfection du spectroscope ont permis de noter des raies jusqu'au-delà de P et Q.

La dispersion de l'instrument est définie par les nombres suivants : A, 0,5 ; C, 14 ; D, 30 ; F, 55 ; G, 71 ; H, 82 ; M, 90 ; N, 95 ; P, 102 ; Q, 105.

Voici un résumé des résultats :

| | Commencement du spectre | 1er Maximum | 2e Maximum | 3e Maximum | Fin du spectre |
|---|---|---|---|---|---|
| Carbone | 18 | 37—38 | 51—52 | 72—76 | 105 |
| Bore | 20 | 44—45 | 52—52,5 | 69,5—70,5 | 115 |
| Silicium | 21 | 49—50 | 59—60 | 76—78 | 120 |
| Titane | 21 | 59—62 | 84,5—85 | 100—101,5 | 130 |
| Zirconium | 22 | 82—87 | 102—105 | 133—135 | 135 |

En allant du carbone au zirconium on voit donc la fin du spectre atteindre les refrangibilités de plus en plus fortes, les maxima lumineux qui sont au nombre de trois marchent aussi vers le violet.

**Sur les spectres de métalloïdes des familles du soufre, du chlore et de l'azote, par M. DITTE (2).**

Voici les résultats obtenus par M. Ditte avec l'instrument et le mode opératoire décrits dans la note précédente.

| | Commencement du spectre | 1er Maximum | 2e Maximum | 3e Maximum | Fin du spectre |
|---|---|---|---|---|---|
| Soufre | 22 | 34—35 | 58—59 | » | 120 |
| Sélénium | 19 | 40—41 | 67—68 | » | 125 |
| Tellure | 18 | 74—75 | 104—105 | » | 146 |
| Azote | 21 | 27 | 56—58 | 76—78 | 116 |
| Phosphore | 21 | 29,5 | 60 | 79—81 | 127 |
| Arsenic | 19 | 31 | 69—71 | 89—91 | 127 |
| Antimoine | 17,5 | 33 | 74—75 | 102—106 | 138 |
| Etain | 12 | 35—37 | 80—84 | 113—115 | 138 |
| Chlore | 13 | 42—43 | 49—51 | » | 122 |
| Brome | 17 | 64 | 69—71 | » | 125 |
| Iode | 19 | 92,5—94 | 97—102 | » | 132 |
| Fluor | 20 | 20 | 57 | » | 114 |

(1) *Comptes rendus*, t. LXXIII, p. 620.

(2) *Comptes rendus*, t. LXXIII, p. 623 et 738.

Digitized by Google

La comparaison de ces chiffres confirme pour ces familles de métalloïdes la marche des spectres et de leur maxima lumineux vers l'ultraviolet à mesure que le caractère métallique des éléments se développe.

---

## CHIMIE MINÉRALE.

### Sur les acides azoteux et hypoazotique, par M. C.-W. HASENBACH (1).

D'après Nylander (2), les vapeurs qui se produisent par l'action de l'acide azotique sur l'acide arsénieux ne sont pas de l'acide azoteux, mais de l'acide hypoazotique. Le liquide bleu qui se produit par la condensation de ces vapeurs fournirait à la distillation fractionnée un liquide bouillant à 12°, ayant la composition et la densité des vapeurs du peroxyde d'azote, dont il constituerait un isomère. L'auteur a voulu répéter les expériences de Nylander.

En traitant de l'anhydride arsénieux par de l'acide azotique de 1,33 de densité, en employant un appareil exclusivement en verre, et en desséchant les vapeurs par du sulfate de cuivre anhydre, il a obtenu un liquide bleu commençant à bouillir à 2° et fournissant une portion notable de 10 à 13°, puis du peroxyde d'azote à 22°. La portion passant de 10 à 13° possède en effet la composition $AzO^2$ et la densité de vapeur correspondante, 2,177, prise à 100° (théorie = 2,061). Mais une recherche plus approfondie a fait voir que ce composé n'est qu'un mélange de beaucoup de peroxyde d'azote avec de l'acide azoteux : par la distillation, il se dégage toujours du bioxyde d'azote et il se produit du peroxyde bouillant à 22°.

L'action de l'acide azotique de 1,38 à 1,40 de densité sur l'anhydride arsénieux fournit un très-bon procédé de préparation du peroxyde d'azote. Le liquide vert foncé qu'on obtient dans le récipient est un mélange de $AzO^2$ et $Az^2O^3$; ce dernier ne peut guère être séparé par distillation fractionnée, mais on s'en débarrasse aisément en faisant passer dans le liquide un courant d'oxygène ou d'air qui le transforme en $AzO^2$. L'auteur a fait sur ce corps quelques recherches dont voici le résumé :

(1) *Journal für praktische Chemie*, nouv. sér., t. IV, p. 1 (1871), n° 11.
(2) *Zeitschrift für Chemie*, (1866) p. 66.

Digitized by Google

L'existence d'un isomère de $AzO^2$, annoncée par Nylander, n'est pas fondée : il se forme soit du peroxyde d'azote, soit un mélange de ce corps avec de l'anhydride azoteux.

Le peroxyde d'azote s'unit au bioxyde en donnant de l'anhydride azoteux mélangé de beaucoup de $AzO^2$ si l'on opère à basse température (Peligot), mais peu si l'on opère à une température plus élevée (l'auteur ne la précise pas); il se forme de l'anhydride azoteux pur, d'un bleu foncé à la température ordinaire, bleu indigo à — 10°. Il commence à bouillir à + 2° en donnant du bioxyde d'azote.

A une température élevée le chlorure s'unit à $AzO^2$ et donne le chlorure d'azotyle $AzO^2Cl$.

Le bromure d'azotyle, préparé de même, n'a pas été obtenu pur, car il se décompose par l'ébullition.

L'iode ne s'unit pas à $AzO^2$ à une température élevée.

Le cyanogène produit une combinaison très-explosive, peut-être le cyanure d'azotyle $AzO^2CAz$.

Ces combinaisons n'ont pas lieu à froid, ou seulement en très-petite quantité.

L'anhydride azoteux s'unit à la température ordinaire à l'oxygène, pour donner du peroxyde d'azote.

Les anhydrides sulfureux et carbonique s'unissent à $AzO^2$ à une basse température. Les combinaisons produites n'ont pas été examinées.

La molécule du peroxyde d'azote liquide est $\left.\begin{matrix}AzO^2\\AzO^2\end{matrix}\right\}$; sa vapeur à 100° est au contraire $AzO^2$. Tous les faits observés par l'auteur viennent à l'appui de cette manière de voir.

Le peroxyde d'azote n'agit pas directement sur la benzine; mais en présence d'acide sulfurique, il se forme facilement de la nitrobenzine.

### Sur un nouvel oxychlorure de phosphore,
par **MM. A. GEUTHER** et **A. MICHAELIS** (1).

On ne connaissait jusqu'à présent que l'oxychlorure $POCl^3$ correspondant à l'acide phosphorique ordinaire (2). Les auteurs ont obtenu

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 766 (1871), n° 14.

(2) A l'occasion de cette note, M. G. Gustavson mentionne la formation du chlorure métaphosphorique $PO^2Cl$, qu'il a obtenu par l'action à 200° de l'anhydride phosphorique sur l'oxychlorure de phosphore :

$$P^2O^5 + POCl^3 = 3PO^2Cl.$$

C'est une masse sirupeuse transparente. *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 853 (1871), n° 15.

Digitized by Google

celui qui correspond à l'acide pyrophosphorique $P^2O^3Cl^4$, par l'action du peroxyde d'azote en vapeurs (20$^{gr}$), sur le trichlorure de phosphore (100$^{gr}$), placé dans un mélange réfrigérant. Il se dégage des gaz, dont une partie formée de AzOCl peut être condensée ; le reste est formé d'azote et de bioxyde d'azote. Le trichlorure de phosphore se colore en rouge, parce qu'il retient du chlorure de nitrosyle ; en même temps il s'en sépare de l'anhydride phosphorique. Après qu'on a fait passer tout le peroxyde d'azote, on retire le chlorure du mélange réfrigérant, on le chauffe légèrement pour expulser le chlorure d'azotyle, puis on le rectifie. Après que l'excès de trichlorure a distillé, ainsi que l'oxychlorure de phosphore ordinaire, le thermomètre monte rapidement à 200°. Le nouvel oxychlorure distille entre 200 et 230°. On a ainsi obtenu, avec 350$^{gr}$ de trichlorure de phosphore, 232$^{gr}$ d'oxychlorure $POCl^3$ et 40$^{gr}$, soit 11 %, de chlorure pyrophosphorique.

On peut remplacer le peroxyde d'azote, dans cette préparation, par l'acide azoteux obtenu par l'action de l'acide azotique (180$^{gr}$) sur l'amidon (30$^{gr}$).

Le chlorure pyrophosphorique $P^2O^3Cl^4$ distille de 210 à 215°. C'est un liquide incolore, qui à chaque distillation se décompose en partie suivant l'équation $3P^2O^3Cl^4 = 4POCl^3 + P^2O^5$. Il fume à l'air et charbonne le liége, à la manière de l'anhydride sulfurique. Sa densité à + 7° est égale à 1,58. Il se décompose immédiatement au contact de l'eau, en donnant de l'acide phosphorique ordinaire. Sa formule rationnelle peut être exprimée par

$$Pv\begin{cases}O\\O\\Cl^2\end{cases} - Pv\begin{cases}O\\Cl^2\end{cases} \text{ ou par } POCl^2 - O - POCl^2$$

c'est-à-dire qu'il représente les deux groupes monovalents $POCl^2$ liés par un atome d'oxygène. Le perchlorure de phosphore le transforme en oxychlorure ordinaire : $P^2O^3Cl^4 + PCl^5 = 3POCl^3$; le perbromure de phosphore, en oxybromure et oxychlorobromure

$$P^2O^3Cl^4 + PBr^5 = 2POBrCl^2 + POBr^3.$$

Avec l'alcool, il donne du chlorure éthyle-phosphorique qui est en partie décomposé par l'eau formée en même temps :

$$2P^2O^3Cl^4 + 4C^2H^6O = 4PO.OC^2H^5.Cl^2 + 2H^2O$$
$$PO.OC^2H^5.Cl^2 + 2H^2O = PO.OC^2H^5(OH)^2 + 2HCl$$

En général, lorsque l'oxygène qui unit les deux groupes $PO.Cl^2$ est remplacé par un radical monoatomique, on arrive à des dérivés de l'acide phosphorique ordinaire.

Digitized by Google

**Sur la cristallisation de l'oxychlorure et de l'oxybromochlorure de phosphore,**

par **MM. A. GEUTHER** et **A. MICHAELIS** (1).

On pouvait espérer obtenir le chlorure pyrophosphorique d'après l'équation $3P^2O^5 + 4PCl^5 = 5P^2O^3Cl^4$; mais cette réaction ne se produit pas, ni à chaud ni à froid. En cherchant à la réaliser à une basse température, les auteurs obtinrent des lamelles cristallines incolores, fusibles peu au-dessus de 0° et se reformant par un nouveau refroidissement, de manière à occuper tout le liquide. Ces cristaux sont de l'oxychlorure de phosphore ordinaire. Si l'on refroidit cet oxychlorure pur à — 10°, il reste liquide; mais si on vient à le toucher avec une baguette de verre, il se prend en une masse cristalline, formée de lamelles ou d'aiguilles, fusibles de nouveau à — 1°,5. Au contact de la glace ou de la solution froide de sel marin, ces cristaux ne se décomposent que lentement. Un fragment de ces cristaux suffit pour faire solidifier de l'oxychlorure refroidi à — 2°.

L'oxychlorobromure de phosphore, qu'on ne connaissait également qu'à l'état liquide, cristallise de même au-dessous de 0° en lamelles qui ne fondent qu'à + 11° et qui paraissent être isomorphes avec l'oxybromure et avec l'oxychlorure de phosphore.

**Sur le sulfobromure de phosphore,** par **M. A. MICHAELIS** (2).

Dans l'action du brome sur le trisulfure de phosphore, l'auteur a obtenu, entre autres produits, du sulfobromure de phosphore.

Ce composé, $PBr^3S$, a été décrit par Baudrimont comme une masse compacte jaune, à odeur repoussante. D'après l'auteur, c'est un corps cristallisant comme le bromure de phosphore en beaux octaèdres jaunes, d'une odeur aromatique irritante, fusible à 35°.

Il reste facilement en surfusion, état qui cesse au contact d'un corps froid. Il ne distille pas sans décomposition. Il est soluble dans l'éther, le sulfure de carbone, le trichlorure et le tribromure de phosphore. L'eau ne le décompose que lentement, en donnant du soufre, de l'hydrogène sulfuré, de l'acide phosphoreux et de l'acide phosphorique. (Le sulfochlorure est également peu décomposable par l'eau et il distille en partie avec la vapeur d'eau.)

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 769 (1871), n° 14.
(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 777 (1871), n° 14.

Digitized by Google

L'ammoniaque le décompose lentement à froid, comme l'eau. Il se décompose avec le perchlorure de phosphore suivant l'équation

$$5PBr^3S + 3PCl^5 = 5PCl^3S + 3PBr^5.$$

Si on veut le préparer d'après le procédé de Baudrimont, par l'action de $H^2S$ sur $PBr^5$, il faut le purifier par des lavages réitérés à l'eau et par dissolution dans le sulfure de carbone, d'où il cristallise par l'évaporation, après dessiccation par le chlorure de calcium.

### Sur le sulfochlorure de phosphore, par M. THORPE (1).

La meilleure manière de préparer le corps $PSCl^3$ consiste à mêler le sulfure $P^2S^5$ avec $3PCl^5$. A 150°, en quelques minutes la combinaison a lieu ; il se forme un liquide incolore, bouillant à 126° sous la pression de 0,77, présentant une odeur très-irritante, mais aromatique lorsque la vapeur est très-étendue, et rappelant alors celle des framboises. L'oxychlorure $POCl^3$ traité à une haute température par le zinc métallique, loin de perdrer du chlore comme le composé correspondant du vanadium, a seulement perdu de l'oxygène et donné du trichlorure mêlé à son équivalent d'oxychlorure non décomposé.

### Sur l'existence du bichlorure de soufre, par MM. J. DALZIEL et THORPE (2).

Carius attribue au liquide produit par l'action du chlore sur $S^2Cl^2$ une composition variable, indiquant un mélange de $S^2Cl^2$ avec $SCl^4$. Les auteurs ont repris les expériences de MM. Dumas, Hübner, etc., et sont tombés exactement sur les nombres correspondant à la formule connue $SCl^2$.

### Sur un procédé de préparation de l'acide sulfhydrique, par M. GALLETLY (3).

L'auteur chauffe, un peu au-dessus du point de fusion du soufre, un mélange de soufre et de paraffine (parties égales ou excès de soufre). Le courant de gaz est très-constant et cesse lorsqu'on retire le feu.

(1) *Chemical News*, t. XXIV, p. 135.
(2) *Chemical News*, t. XXIV, p. 159.
(3) *Chemical News*, t. XXIV, p. 162.

Digitized by Google

### Température de décomposition de l'hydrogène sulfuré, par M. J. MYERS (1).

D'après les traités de chimie, l'hydrogène sulfuré n'est décomposé qu'au rouge; l'auteur a trouvé, au contraire, que ce gaz se décompose déjà à 400° et que cette décomposition est très-considérable à la température d'ébullition du soufre.

### Sur le pouvoir absorbant du phosphore rouge, par M. F. SESTINI (2).

Le phosphore rouge possède un pouvoir absorbant comparable à celui du charbon. Celui qui reste comme résidu dans la préparation de l'iodure d'éthyle retient énergiquement de l'iode (3 à 4 °/₀), même lorsqu'on l'a traité un grand nombre de fois par l'éther. Si on le lave au sulfure de carbone, il se charge d'un peu de soufre. Cet iode peut être enlevé par la potasse caustique. Du sulfure de carbone, coloré par de l'iode, se décolore par l'agitation avec du phosphore rouge.

Une solution éthérée de rouge d'aniline est décolorée par l'agitation avec du phosphore rouge, et la matière colorante peut de nouveau être enlevée à ce dernier par un traitement à l'alcool.

### Action de l'acide sulfureux sur les phosphates et les combinaisons analogues, par M. B.-W. GERLAND (3).

Nous nous bornerons à extraire du Mémoire très-circonstancié de l'auteur les conclusions qu'il en tire lui-même.

I. L'acide sulfureux aqueux agit sur un grand nombre de phosphates en les dissolvant, même lorsque le sulfate correspondant est insoluble ou peu soluble. Les phosphates basiques se combinent dans ce cas à 4 ou 6 molécules, et les phosphates neutres à 2 molécules $SO^2$. Par l'expulsion de $SO^2$, les phosphates primitifs sont régénérés.

Pour ce qui concerne le phosphate tricalcique, nous renvoyons à la note déjà publiée dans ce recueil (4).

Les solutions des phosphates dans l'acide sulfureux retiennent ce dernier beaucoup plus énergiquement que sa solution aqueuse.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLIX, p. 124. Juillet 1871.

(2) *Gazetta chimica italiana*, t. I, p. 313. — *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 756 (1871), n° 13.

(3) *Journal für praktische Chemie*, nouv. sér., t. IV, p. 97 (1871), n° 13.

(4) *Bulletin de la Société chimique*, t. XIV, p. 37.

Digitized by Google

Les phosphates de magnésium, basique et neutre, et le phosphate ammoniaco-magnésien, se dissolvent facilement dans une solution aqueuse d'acide sulfureux; les deux premiers sans décomposition, le troisième en laissant du phosphate neutre de magnésie, s'il a été employé en excès. Ces solutions peuvent fournir des combinaisons cristallisées.

Les phosphates de manganèse se comportent comme ceux de magnésie. Les solutions sulfureuses fournissent dans le vide des cristaux qui sont généralement du phosphate neutre de manganèse. Par l'ébullition, au contraire, il se dépose du phosphate basique cristallin.

Le phosphate de cuivre est dissous en petite quantité par l'acide sulfureux. La solution laisse déposer à la température ordinaire des cristaux de sulfite cuproso-cuivrique, et par l'ébullition, un phosphate de cuivre ayant probablement la composition primitive.

Le phosphate d'urane n'est dissous qu'en petite quantité et se dépose de nouveau de la solution sans être modifié.

Les cristaux de phosphate trisodique absorbent l'acide sulfureux en quantité suffisante pour transformer tout le sodium en bisulfite; ils tombent en déliquescence. L'alcool précipite de la solution du phosphate acide de sodium. La solution concentrée, telle qu'on l'obtient en faisant absorber $SO^2$ par le sel cristallisé, se sépare par le repos en deux couches bien distinctes, qui se mélangent de nouveau par l'agitation. Par l'ébullition, on ne chasse qu'un peu moins des $^4/_5$ de l'acide sulfureux absorbé.

2. L'acide sulfureux est sans action sur les phosphates bismuthique, stanneux, stannique et métastannique.

3. L'acide sulfureux agit sur quelques phosphates en les décomposant à la manière des acides forts, produisant des sulfites et de l'acide phosphorique libre. Cette action a été observée sur les phosphates d'argent, de plomb et de baryum.

4. L'arsénite et l'arséniate de calcium, ainsi que le vanadate de cuivre, se comportent comme les phosphates de la première série; ils se dissolvent dans la solution d'acide sulfureux. La solution d'arsénite de calcium laisse déposer par l'ébullition du sulfite de calcium; celle d'arséniate abandonne lentement du sulfate de calcium, formé aux dépens de l'oxygène de l'acide arsénique. Enfin, la solution de vanadate de cuivre donne, par l'ébullition, des lamelles métalliques paraissant être du vanadite-sulfite de cuivre.

5. L'acide sulfureux ne dissout que des traces d'oxalate de calcium, et ce sel n'éprouve pas de décomposition.

Digitized by Google

### Sur les amalgames de potassium et de sodium, par MM. C. KRAUT et O. POPP (1).

Lorsqu'on introduit de l'amalgame de sodium, à 3 °/₀ de sodium, dans une solution aqueuse de potasse ou de carbonate de potasse, on rencontre, après plusieurs jours, dans le mercure qui s'est séparé, des cristaux volumineux d'amalgame de potassium; ce sont des cubes et des dodécaèdres rhomboïdaux. La composition de cet amalgame varie avec la concentration de la solution et la durée du contact. Voici la composition de divers échantillons :

| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---|---|---|---|---|---|
| Hg | 98,044 | 98,240 | 98,250 | 98,420 | 98,370 |
| K | 0,934 | 1,388 | 1,469 | 1,310 | 1,560 |
| Na | 0,641 | 0,132 | 0,084 | 0,119 | 0,036 |

1) Déposé après 24 heures d'une solution chaude à 5 °/₀ de $CO^3K^2$.
2) — 48 — — 10 °/₀ —
3) — 10 jours — 10 °/₀ —
4) — 48 heures — 10 °/₀ de potasse.
5) Obtenu accidentellement.

Les auteurs pensent que le sodium y est simplement mélangé à l'état d'amalgame $Na^2Hg^{12}$; si l'on déduit ce dernier de la composition totale, on trouve pour l'amalgame de potassium cristallisé $K^2Hg^{24}$.

Si l'on remplace le carbonate potassique par du carbonate sodique, il se dépose de longues aiguilles d'un amalgame dont la composition correspond à peu près à la formule $Na^2Hg^{12}$.

### Nouvelles contributions à l'histoire du carbone, par M. BERTHELOT (2).

I. *Carbone de la météorite de Cranbourne.* — Cette météorite, étudiée par M. Maskelyne, contient une matière charbonneuse amorphe.

Ce carbone amorphe a été traité par l'acide nitrique seul pour en séparer de la pyrite, puis par un mélange d'acide nitrique fumant et de chlorate de potasse. Après deux traitements, on a obtenu un oxyde graphitique verdâtre, identique avec l'oxyde du graphite cristallisé de la fonte, mais distinct de la plombagine.

En conséquence, le carbone de cette météorite doit être envisagé comme du carbone dissous par le fer en fusion. Il a dû prendre naissance sous l'influence d'une température très-élevée. On pourrait encore attribuer sa formation et son association avec la pyrite à la

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLIX, p. 188. Août 1871.
(2) *Comptes rendus*, t. LXXIII, p. 494.

Digitized by Google

réaction du sulfure de carbone sur le fer incandescent, attendu que le sulfure de carbone fournit précisément du graphite amorphe dans sa décomposition.

II. *Carbone de l'oxyde de carbone décomposé par le fer.* — Ce carbone amorphe, obtenu par M. Gruner dans l'action de l'oxyde de carbone sur un mélange de fer et d'oxyde de fer, soumis à l'action de l'acide nitrique et du chlorate de potasse, s'est dissous à peu près complétement à la suite de traitements réitérés, et à la façon du carbone combiné dans le fer et le manganèse. Il a laissé de même une trace d'oxyde graphitique.

**Recherches sur l'action des substances qui aident à la décomposition du chlorate de potasse**, par **M. E. BAUDRIMONT** (1).

Le chlorate de potasse est un composé véritablement endothermique. Sa décomposition en chlorure de potassium et en oxygène par certains oxydes est due à un simple effet de contact.

Le phénomène d'incandescence produit est dû à la brusque expulsion de son calorique de formation.

Le chlorate de potasse, en présence de l'oxyde de cuivre ou du bioxyde de manganèse, possède la propriété de se liquéfier au-dessous de la température de son point de fusion.

**Sur les combinaisons sulfurées**, par **M. E. DRECHSEL** (2).

On n'est pas fixé sur la constitution des polysulfures alcalins. La formule K—S—S—S—S—S—K, que donne M. Frankland au pentasulfure de potassium, ne rend pas compte de la diversité de fonction que possèdent les divers atomes de soufre.

L'auteur a préparé ce pentasulfure par voie sèche en chauffant du carbonate de potasse pur, dans un courant de gaz sulfhydrique sec, jusqu'à ce qu'il fût fondu en un liquide homogène; il ajouta ensuite 4 atomes de soufre et continua à faire passer le courant de $H^2S$. Le persulfure ainsi obtenu forme, après refroidissement, une masse amorphe rouge, très-déliquescente.

On l'obtient, par voie humide en saturant d'hydrogène sulfuré une lessive concentrée de potasse qu'on fait ensuite bouillir avec un excès de soufre, aussi longtemps qu'il y a dégagement de gaz (ce dégagement est très-régulier lorsque le soufre est grossièrement pulvérisé).

(1) *Comptes rendus*, t. LXXIII, p. 254.
(2) *Journal für praktische Chemie*, nouv. sér., t. IV, p. 20 (1871), n° 11.

Digitized by Google

La solution filtrée laisse déposer par le refroidissement un peu de soufre cristallisé; elle est d'un brun-rouge très-foncé, légèrement alcaline, et n'est pas caustique.

On sait que les acides, même l'acide carbonique, décomposent le pentasulfure de potassium en dégageant $H^2S$ et précipitant du soufre; les sulfures acides (p. ex : $CS^2$,$Sb^2S^5$, etc.) le décomposent également en précipitant du soufre et en donnant le sulfosel correspondant.

La vapeur d'eau décompose $K^2S^5$ en fusion, d'après l'équation :

$$K^2S^5 + 4H^2O = K^2SO^4 + 4H^2S.$$

Par l'ébullition avec l'eau, il éprouve une décomposition analogue et donne de l'hyposulfite, sans dépôt de soufre :

$$K^2S^5 + 3H^2O = K^2S^2O^3 + 3H^2S.$$

Les solutions aqueuses et alcooliques donnent avec les sels de strychnine un précipité cristallin que l'ébullition décompose en dégageant $H^2S$, tandis que la strychnine se dissout et qu'il se dépose du soufre.

Le persulfure d'hydrogène préparé à l'aide de $K^2S^5$, et que l'auteur envisage comme $H^2S^5$, est décomposé par la nitrobenzine, par l'aniline, par la potasse. Traité par une solution alcoolique de sulfhydrate KHS, il donne un dégagement de $H^2S$ et un précipité cristallin jaune qui se dissout par l'addition d'eau; la solution aqueuse renferme $K^2S^5$. Enfin, ajouté à une solution sulfocarbonique de strychnine, le persulfure d'hydrogène donne un précipité floconneux rouge qui se dissout à chaud et cristallise par le refroidissement.

La décomposition du persulfure de potassium par les sulfacides conduit à l'envisager comme un sulfosel dans lequel $S^4$ joue le rôle de radical sulfacide (l'acide étant $H^2S^5$). La décomposition de $H^2S^5$ en soufre et $H^2S$ est analogue à la déshydratation de l'acide carbonique :

$$H^2CO^3 = H^2O + CO^2 \text{ et } H^2S^5 = H^2S + S^4.$$

La réaction, signalée plus haut, de $H^2S^5$ sur la solution alcoolique de KHS vient à l'appui de cette interprétation; il en est de même de l'action du soufre sur le sulfhydrate de potassium :

$$2KHS + S^4 = K^2S^5 + H^2S.$$

Le persulfure $K^2S^5$ peut être envisagé comme du sulfate $K^2SO^4$ dont les 4 atomes d'oxygène sont remplacés par du soufre $K^2S.S^4$, de même que l'hyposulfite ou thiosulfate est $K^2O.SO^2S$. L'auteur admet que le soufre est di-, tétra- ou hexatomique, et il représente les polysulfures, sulfates, sulfites, etc., par les formules

Digitized by Google

| | |
|---|---|
| $(S^{VI}O^2)''(OK)^2$ | Sulfate de potasse. |
| $(S^{VI}OS'')''(OK)^2$ | Thiosulfate ou hyposulfite. |
| $(S^{VI}S^2)''(S''K)^2$ | Perthiosulfate ou pentasulfure. |
| $(S^{IV}O)''(OK)^2$ | Sulfite. |
| $(S^{IV}S'')(S''K)^2$ | Perthiosulfite ou tétrasulfure. |

Quant aux sulfures inférieurs, ils ne renferment que du soufre diatomique : $S''(S''K)^2$; $(S''K)^2$, et $S''K^2$.

**Note sur la quantité d'eau de cristallisation de quelques sulfates doubles, par M. H. RHEINEK (1).**

D'après les analyses de l'auteur : le sulfate double de fer et d'ammoniaque a pour formule $AzH^4FeS^2O^8 + 5HO$

Le sulfate double de fer et de potassium $KFeS^2O^8 + 5HO$

Le sulfate double de magnésie et d'ammoniaque $MgAzH^4S^2O^8 + 6HO$

Le sulfate double de cuivre et d'ammoniaque $CuAzH^4S^2O^8 + 6HO$

**Sur la volatilisation apparente du silicium et du bore, par MM. L. TROOST et P. HAUTEFEUILLE (2).**

L'attention des auteurs s'étant portée sur la formation de houppes de silice aux dépens du silicium et de l'oxyde de carbone, ils ont reconnu que des traces de fluorure ou de chlorure sont nécessaires pour produire cette volatilisation apparente de la silice.

Quand on maintient du silicium fondu, dans un tube en porcelaine muni d'un regard en verre à faces parallèles et traversé par un courant d'hydrogène, et que l'on introduit dans le tube une bulle de fluorure de silicium, on voit se produire au delà de la partie occupée par le silicium fondu un nuage de silicium amorphe; le nuage se dépose en anneau, et si l'opération se prolonge, l'anneau, formé d'un lacis de cristaux de silicium, se resserre rapidement de manière à boucher le tube.

Le silicium se comporte donc en présence du fluorure de silicium comme s'il était volatil.

En produisant l'arc voltaïque à l'aide d'une pile de cinquante éléments, entre deux charbons entourés d'une atmosphère de fluorure de silicium, on voit l'arc devenir la base d'une flamme fuligineuse dont l'enveloppe brillante extérieure est formée de silicium incandescent. Il se dépose du silicium amorphe sur les parois du vase dans lequel se

(1) Dingler's *Polyt. Journ.*, t. CCII, p. 268.
(2) *Comptes rendus*, t. LXXIII, p. 443 et 563.

Digitized by Google

fait l'expérience. La flamme est d'un violet intense. La décharge de la bobine d'induction donne aussi lieu à un dépôt de silicium. On obtient encore ce même dépôt en remplaçant les charbons par deux pointes en silicium fondu. Dans ce dernier cas, on peut constater la formation d'une matière blanche volatile. C'est un sous-fluorure jouissant des mêmes propriétés caractéristiques que le sous-chlorure dont il va être question.

Dans les tubes en porcelaine, comme il est impossible d'éviter complétement la présence de l'oxyde de carbone, avec le silicium, il se dépose de la silice provenant de la réaction de l'oxyde de carbone sur le sous-fluorure, qui se décompose en passant du rouge-blanc au rouge vif.

Le chlorure de silicium peut être aussi employé pour transporter le silicium d'un point à un autre d'un tube chauffé à une température élevée. Une quantité limitée de chlorure suffit pour le transport d'une quantité illimitée de silicium. Le dépôt se forme des deux côtés de la partie chauffée du tube et est composé d'un entrelacement de cristaux à peu près imperméable aux gaz. Les limites de température entre lesquelles le silicium se dépose ainsi en cristaux sont comprises entre 500 et 800°.

Voici maintenant le mécanisme de ce transport. L'action du fluorure et du chlorure consiste dans la formation d'un sous-fluorure et d'un sous-chlorure qui sont très-stables au rouge-blanc, très-stables aussi à la température ordinaire, et qui n'ont de tension de dissociation qu'au rouge vif pour le fluorure et vers 900° pour le chlorure.

Le sous-fluorure peut s'isoler par un refroidissement brusque comme celui dû à l'emploi de l'étincelle d'induction, ou du tube chaud et froid de M. H. Deville.

Quant au sous-chlorure, il s'obtient en faisant passer rapidement le chlorure de silicium sur du silicium fondu ; on fait circuler le chlorure à plusieurs reprises dans le tube, en évitant le contact de l'atmosphère. On peut ainsi recueillir une quantité suffisante du produit.

On peut employer également le tube chaud et froid.

Le produit brut renferme beaucoup de bichlorure de silicium, avec une certaine quantité de sous-chlorure et un peu d'oxychlorure produit par l'intervention de l'air. Par des distillations fractionnées, on arrive à isoler un protochlorure et un sesquichlorure de silicium.

Le *sesquichlorure* est un liquide incolore très-mobile ; densité à 0° = 1,58. Refroidi dans un mélange réfrigérant, il se solidifie à 14°



Digitized by Google

en donnant de grandes lames cristallines. Il bout de 146 à 148°. Densité de vapeur = 9,7, ce qui correspond à 4 vol. pour la formule $Si^4Cl^6$ (Si = 14).

La vapeur de sesquichlorure fortement chauffée au contact de l'air s'enflamme; en vase clos, elle se décompose lentement à 350°.

La tension de dissociation croît rapidement, et vers 440° (soufre en vapeur) la proportion du produit décomposé s'élève, au bout de 24 heures, aux neuf dixièmes environ et reste constante. La décomposition est complète à 800°.

Le sesquichlorure n'est donc stable qu'au-dessous de 360° et au-dessus de 1000° environ. Sa production et sa décomposition expliquent le transport apparent du silicium.

Le sesquichlorure décompose l'eau à froid en présence de l'ammoniaque, avec production de silice et dégagement d'hydrogène.

Avec l'eau pure à zéro, il donne un hydrate de sesquioxyde identique avec celui que MM. Friedel et Ladenburg ont obtenu en décomposant le sesquiiodure par l'eau.

Cet oxyde réduit à froid rapidement le permanganate de potasse, et lentement l'acide chromique. Il n'agit à la température ordinaire ni sur le chlorure d'or, ni sur l'acide sélénieux. Lavé et séché dans le vide, il retient seulement des traces des acides chlorhydrique ou sulfurique, lorsqu'il a été mis en contact avec ces corps concentrés. Il retient énergiquement l'acide azotique, même après lavage et dessiccation dans le vide. Il ne l'abandonne que sous l'influence de la chaleur à une température peu inférieure à celle où il se transforme en silice avec ignition.

Le *protochlorure de silicium* est un liquide qui se trouve mélangé avec le sesquichlorure, surtout quand la production de ce dernier est accompagnée de celle d'oxychlorure à équivalent élevé. Il ne résulte pas de la décomposition du sesquichlorure à une température de 250, 350 ou 440°. La température d'ébullition et sa densité de vapeur sont difficiles à fixer, parce qu'il retient énergiquement de petites quantités d'oxychlorure.

La vapeur s'enflamme à l'air au-dessous du rouge sombre. Il décompose l'eau en présence de l'ammoniaque, en dégageant plus d'hydrogène que le sesquichlorure. Au contact de l'eau à 0°, il donne un hydrate qui réduit non-seulement le permanganate et l'acide chromique, mais aussi le chlorure d'or et l'acide sélénieux dissous dans l'eau. Il paraît jouer le rôle de base vis-à-vis des acides énergiques.

Le *sous-fluorure de silicium* prend naissance quand on fait passer un

Digitized by Google

courant rapide de fluorure de silicium sur du silicium chauffé à une température voisine de celle du ramollissement de la porcelaine. Pour l'isoler, il faut employer le tube chaud et froid. C'est une poussière blanche, ténue, qui décompose l'eau en présence de l'ammoniaque, avec dégagement d'hydrogène. Il donne avec l'eau à zéro un oxyde hydraté qui réduit le permanganate et l'acide chromique, mais non le chlorure d'or ni l'acide sélénieux. C'est donc probablement un sesquifluorure.

*Oxychlorures de silicium.* Ayant reconnu dans les expériences précédentes la formation, par l'intervention de l'air, d'une certaine quantité de l'oxychlorure $Si^4O^2Cl^6$ signalé par MM. Friedel et Ladenburg, et d'autres oxychlorures, les auteurs ont cherché à préparer ces produits en plus grande proportion. Ils ont fait agir l'oxygène sur le chlorure de silicium et constaté le facile déplacement du chlore par ce gaz dans le chlorure. Ils ne pensent pas que le feldspath de la porcelaine cède une partie de son oxygène, ainsi que l'ont dit MM. Friedel et Ladenburg (1).

Ayant fait passer dans un tube de verre, rempli de fragments de porcelaine et chauffé sur une grille à gaz, un mélange d'oxygène et de vapeur de l'oxychlorure $Si^4O^2Cl^6$, et en ayant soin de ramener le mélange dans le tube à plusieurs reprises, ils ont obtenu finalement un liquide qui, outre l'oxychlorure employé, renfermait tout une série d'oxychlorures de silicium nouveaux.

Le premier de ces composés nouveaux est un liquide mobile, bouillant de 152 à 154°, et dont la composition répond à la formule $Si^4O^3Cl^5$. Sa densité de vapeur, prise à 440°, donne un chiffre qui correspond à 4 vol. de vapeur pour la formule précédente.

Un second produit bout d'une manière à peu près constante vers 200°; l'analyse lui assigne la composition $Si^4O^4Cl^4$, ou un de ses multiples. Sa densité de vapeur prise à 440° a été trouvée = 15,5, ce qui conduit à doubler la formule précédente. Cet oxychlorure donne des produits intéressants, surtout avec l'alcool et avec le gaz ammoniac.

Un troisième oxychlorure est un liquide bouillant vers 300°. Sa composition centésimale répond à la formule $Si^4O^5Cl^3$, ou à l'un de ses multiples. Sa densité de vapeur, égale à 31,2, conduit à quadrupler la formule précédente. La densité théorique est de 28,2 pour $Si^{16}O^{20}Cl^{12}$ = 4 vol. de vapeur.

(1) Dans nos expériences le feldspath était attaqué, et nous avons trouvé des gouttelettes fondues de chlorures alcalins. Nous admettons néanmoins, ainsi que nous l'avons dit, l'intervention directe de l'oxygène libre. C. F.

Digitized by Google

Un quatrième oxychlorure liquide, huileux, bout au-dessus de 400°, et devient pâteux au-dessous de zéro. Sa composition centésimale répond à la formule $Si^4O^6Cl^2$ ou à un de ses multiples.

Le dernier est solide et ne fond pas à 440°. Sa composition répond à la formule $Si^4O^7Cl$. Il est soluble dans les composés précédents. Cette dissolution devient opaline dès qu'on la concentre.

Les auteurs signalent encore un produit bouillant aux environs de 125° et dont la composition répond à la formule $Si^4OCl^7$.

On a donc la série suivante :

| Formule la plus simple. | Formule pour 4 vol. | Point d'ébullition. |
|---|---|---|
| $Si^4OCl^7$ (1) | | vers 125° |
| $Si^4O^2Cl^6$ | $Si^4O^2Cl^6$ | 136 à 139° |
| $Si^4O^3Cl^5$ | $Si^4O^3Cl^5$ | 152 à 154° |
| $Si^4O^4Cl^4$ | $Si^8O^8Cl^8$ | 198 à 202° |
| $Si^4O^5Cl^3$ | $Si^{16}O^{20}Cl^{12}$ | vers 300° |
| $Si^4O^6Cl^2$ | | au-dessus de 400° |
| $Si^4O^7Cl$ | | solide à 440° |

*Oxychlorures de bore, de titane et de zirconium.* Le même mode d'action de l'oxygène sur les chlorures fournit des oxychlorures de bore, de titane et de zirconium.

Dans un tube de verre chauffé sur la grille à gaz, l'oxychlorure de zirconium qui se produit le plus facilement est un corps solide, volatil, dont la composition répond à la formule $Zr^4O^2Cl^6$.

L'oxychlorure de titane qui se forme dans ces circonstances est solide, et a pour formule $Ti^4O^6Cl^2$.

### Note sur un hexabromure et sur un hexachlorure de silicium, par M. C. FRIEDEL (2).

A l'occasion des notes résumées plus haut de MM. Troost et Hautefeuille, M. Friedel rappelle qu'il a communiqué en décembre 1869, à la Société chimique, des résultats qu'il a obtenus en faisant réagir sur l'hexaiodure de silicium le brome et le bichlorure de mercure (3).

Le brome versé goutte à goutte, en quantité pesée, sur une proportion correspondante d'hexachlorure de silicium dissous dans le sulfure de carbone, provoque la séparation de l'iode. Lorsqu'on emploie as-

(1) Nous devons faire remarquer que les formules de cette série, dans lesquelles se trouvent des nombres impairs d'atomes d'oxygène (O=8), ne sont pas acceptables. Elles devraient être doublées, ce que ne permet pas la densité de vapeur pour le corps $Si^4O^3Cl^5$, et ce que ne semble guère permettre pour d'autres le peu d'élévation du point d'ébullition. C. F.

(2) *Comptes rendus*, t. LXXIII, p. 497 et 1011.

(3) Ces résultats n'ont reçu de publicité que dans les Rapports de la Société chimique de Berlin.

Digitized by Google

sez de brome, tout l'iode est éliminé. Après avoir décanté la solution des cristaux d'iode, on l'agite avec du mercure pour enlever l'iode, et l'on filtre en évitant autant que possible l'accès de l'humidité.

On distille ensuite le liquide filtré et celui-ci abandonne un produit solide qui cristallise en lamelles. La forme cristalline n'a pu être déterminée ; mais on a pu constater, à l'aide du microscope polarisant, que les cristaux ont deux axes de double réfraction, ce qui les éloigne de l'hexabromure, lequel est hexagonal.

L'hexabromure est distillable et bout vers 240°. L'hexaiodure, au contraire, se décompose à la distillation en tétraiodure et en un sous-iodure ayant une composition qui correspond à la formule $SiI^2$.

Traité par la potasse, l'hexabromure dégage de l'hydrogène. La quantité d'hydrogène correspond à peu près à ce qui est exigé par la formule $Si^2Br^6$.

L'hexachlorure de silicium a été obtenu en chauffant doucement de l'hexaiodure avec du bichlorure de mercure. On a employé celui-ci de préférence au chlore, de peur qu'il ne se formât du tétrachlorure par l'action d'un excès de chlore. L'action est vive ; elle commence déjà à froid ; il se forme de l'iodure de mercure et un produit qui distille entre 144 et 148°. Le produit, distillé encore une fois sur le bichlorure de mercure pour lui enlever des traces d'iode, constitue l'hexachlorure de silicium.

Avec la potasse, il dégage la quantité d'hydrogène correspondant à la formule $Si^2Cl^6$. Il est incolore, fume à l'air et cristallise à 1°.

L'eau le décompose rapidement, en fournissant un produit qui reste en grande partie dissous dans la solution chlorhydrique formée et que l'ammoniaque précipite sous la forme d'une masse floconneuse, avec dégagement d'hydrogène.

Ce chlorure fournira sans doute l'éther silicique $Si^2(OC^2H^5)^6$ qui n'a pas encore été préparé.

Cet hexachlorure, MM. Friedel et Ladenburg avaient en vain essayé de l'obtenir en opérant comme l'ont fait avec succès MM. Troost et Hautefeuille ; la température à laquelle ils avaient chauffé leurs tubes de porcelaine, un peu inférieure à celle de la fusion du silicium, n'avait pas été suffisante pour sa production. Dans cette série d'expériences, prolongée assez longtemps, ils avaient observé le transport et la cristallisation du silicium, et même l'agglomération de cristaux introduits dans les tubes.

M. Friedel a employé les masses cohérentes de silicium ainsi formées pour tenter de produire par l'action de l'arc voltaïque sur le

Digitized by Google

silicium, en présence de l'hydrogène, un hydrogène silicé analogue à l'acétylène dont M. Berthelot a réalisé la synthèse par ce procédé. Il ne s'est pas formé de gaz silicé; mais les deux pôles se sont recouverts d'une poussière brune de silicium amorphe volatisée par la chaleur de la pile, ou provenant de la décomposition d'un produit silicique formé. L'auteur a d'ailleurs constaté que l'étincelle d'induction décompose complétement l'hydrogène silicé.

**Recherches sur l'acide ferrique, par M. J. de MOLLINS (1).**

L'auteur a repris les recherches sur la composition de l'acide ferrique. Le ferrate de potassium, à cause de sa facile décomposition, ne peut servir à l'analyse, pas même à la fixation du rapport de l'oxyde de fer et de l'oxygène combiné faiblement. Le ferrate de baryum est plus approprié à cette détermination. — L'auteur a essayé d'abord d'absorber l'oxygène mis en liberté par la décomposition du ferrate sous l'influence d'un acide, par une dissolution d'acide oxalique ou de sel ferreux. Mais ces expériences n'ont pas donné de résultats satisfaisants, car l'oxygène provenant de la décomposition de l'acide ferrique n'est pas absorbé complétement; une partie se dégage à l'état libre. — La méthode suivante, au contraire, a fourni de bons résultats. On fait agir dans un flacon bouché hermétiquement, sur le ferrate de baryum, un grand excès d'une solution d'iodure de potassium, additionnée d'acide chlorhydrique en quantité très-insuffisante pour la décomposition de l'iodure. Lorsque tout le ferrate est dissous, on ajoute de l'acide chlorhydrique et l'on chauffe le flacon hermétiquement fermé pendant une heure vers 50° ou 60°. Alors on dose dans la liqueur l'iode mis en liberté et le fer.

Si l'acide ferrique a réellement pour formule $FeO^3$, sa décomposition par l'iodure de potassium peut être exprimée par l'équation suivante :

$$2BaFeO^4 + 8KI + 16HCl = 2BaCl^2 + 8KCl + Fe^2Cl^4 + 8H^2O + 8I.$$

L'auteur a calculé d'après cette équation la quantité d'oxyde de fer correspondant à l'iode mis en liberté et l'a comparée à l'oxyde de fer trouvé directement. Voici ses chiffres :

| | | | |
|---|---|---|---|
| Oxyde de fer | calculé | 0,03134 ; | 0,0271 ; 0,03998 |
| | trouvé | 0,0337 ; | 0,0267 ; 0,0397 |

La concordance de ces nombres confirme la formule $FeO^3$ pour l'acide ferrique.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 626 (1871), n° 11.

Digitized by Google

En décomposant le ferrate de baryum par l'acide nitrique, mesurant l'oxygène dégagé et dosant l'oxyde de fer formé, l'auteur est arrivé au même résultat :

| | | |
|---|---|---|
| Rapport de l'oxygène dégagé à l'oxyde de fer formé | Calcul | 1 : 3,333 |
| | Expérience | 1 : 3,304 |

**Recherches sur l'hydrate ferrique, par M. E. BRESCIUS (1).**

L'auteur a étudié l'hydrate de fer précipité d'une solution de chlorure ferrique (densité 1,01) par l'ammoniaque (densité 0,99). Le précipité a été lavé à froid par décantation pendant 6 heures, jeté sur un filtre, comprimé et séché sur l'acide sulfurique. Après 3 mois il ne perdait plus de son poids, et renfermait alors pour 80 parties d'oxyde de fer 4,7875 p. d'eau se dégageant à 100° et 10,8775 d'eau totale. Ces chiffres ne conduisent pas à une formule simple. L'hydrate ferrique préparé de cette manière était déjà en partie modifié ; il était moins soluble dans les acides nitrique et acétique que l'hydrate récemment précipité. — L'auteur a donc essayé de sécher l'hydrate ferrique plus rapidement. Après l'avoir lavé complétement par décantation, il l'a délayé dans l'alcool absolu et il a ajouté de l'éther. Le tout étant jeté sur un filtre, il a continué à laver l'hydrate avec de l'éther jusqu'à déplacement complet de l'eau et de l'alcool. Le produit ainsi préparé forme après l'évaporation spontanée de l'éther une poudre ténue, tandis que l'hydrate ordinaire se dessèche en fragments durs.

Lorsqu'on n'en prépare que de petites quantités (ce qui exige environ 1/2 heure), l'hydrate sec ne diffère guère de l'hydrate récemment précipité. En opérant sur des quantités plus grandes, on obtient des produits légèrement altérés.

Cet hydrate, après avoir séjourné 2 mois sur l'acide sulfurique, perdait à 100°, sur 80 p. d'oxyde ferrique, 9,152 p. d'eau, l'eau totale étant de 18,413 p. Dans une autre expérience on a obtenu 16,004 p. d'eau totale.

De ces chiffres on peut déduire pour l'hydrate séché sur l'acide sulfurique la formule

$$Fe^2O^3,2H^2O \text{ ou } (Fe^2)H^4O^5.$$

L'auteur a aussi analysé un hydrate qui était resté pendant 15 mois sous l'eau; il a trouvé 8,3 p. d'eau totale sur 80 p. d'oxyde ferrique.

Pour les détails, nous devons renvoyer au mémoire original.

(1) *Journal für praktische Chemie*, nouv. série, t. III, p. 272 (1871), n° 6.

Digitized by Google

**Sur l'iodochromate de potassium, par M. P. GUYOT (1).**

Lorsqu'on traite le bichromate de potasse par l'acide iodhydrique incolore, on obtient un sel d'un rouge grenat, cristallisable, renfermant $CrO^2\begin{cases}OK\\I\end{cases}$. Il est primitivement coloré en brun par de l'iode libre, mais celui-ci se volatilise peu à peu à l'air. Ce sel perd beaucoup d'iode quand on le chauffe. L'eau bouillante le décompose en acide iodhydrique et bichromate.

Lorsqu'on le soumet à une ébullition prolongée avec de l'acide iodhydrique, il produit également de l'iode en même temps que de l'iodure de potassium et de l'iodure de chrome :

$$2(CrO^3KI) + 6HI = 3I^2 + 2KI + Cr^2I^6 + 6H^2O.$$

Cette réaction explique la présence de l'iode libre dans l'iodochromate. Pour obtenir ce dernier sel cristallisé, on chauffe peu à peu, sans porter à l'ébullition, le bichromate, finement pulvérisé, avec de l'acide iodhydrique concentré, puis on laisse refroidir.

**Sur quelques combinaisons du chrome, par M. J. HEINTZE (2).**

Lorsqu'on fait agir du gaz ammoniac sur du chlorochromate de potassium pulvérisé et sec, on obtient un sel qui a pour formule $Cr^3O^6(OK)^2$, et qui est insoluble dans l'alcool et cristallisable dans l'eau en lamelles hexagonales, brunes et brillantes.

Si l'on introduit, par petites portions, du chlorochromate de potassium dans de l'éther anhydre traversé par un courant de gaz ammoniac, il y a élévation de température et le sel devient jaune. Après 24 heures de digestion, on décante l'éther, et on reprend le sel par l'eau qui abandonne une poudre insoluble. La solution aqueuse abandonne, par l'évaporation, des prismes d'un rouge grenat, qui constituent *l'amidochromate* $CrO^2\begin{cases}H^2Az\\OK\end{cases}$ formé d'après l'équation

$$CrO^2\begin{cases}Cl\\OK\end{cases} + 2AzH^3 = CrO^2\begin{cases}AzH^2\\OK\end{cases} + AzH^4Cl.$$

L'eau dissout à froid 13 °/₀ de ce sel. La soude concentrée n'en dégage de l'ammoniaque qu'à l'ébullition. Chauffé en vase clos avec de

(1) *Comptes rendus*, t. LXXIII, p. 46.

(2) *Journal für praktische Chemie*, nouv. sér., t. IV, p. 58 et 212 (1871), nos 12 et 15.

Digitized by Google

l'eau, il se dédouble en ammoniaque et en bichromate de potasse; l'acide azoteux le décompose en dégageant de l'azote.

Le composé insoluble formé en même temps paraît renfermer $Cr^2O^3H^2Az$; il se dissout dans les acides avec une coloration verte; l'eau le dissout sous pression, avec la même couleur.

*Action de $AzH^3$ sur l'acide chlorochromique.* — M. Liebig avait déjà étudié cette action en 1851, et pensait que le produit qui se forme est du chrome métallique; plus tard, M. Schrœtter envisagea ce produit comme de l'azoture de chrome CrAz.

Pour modérer la réaction, l'auteur a fait agir l'ammoniaque mélangé d'air sec sur l'acide chlorochromique refroidi à 0°. Peu à peu la température s'est élevée et il s'est produit une vive incandescence; le résidu était de de l'oxyde de chrome. La réaction est au contraire très-calme lorsqu'on dissout le chlorure dans de l'acide acétique cristallisable, qui est sans action sur lui (Carstanjen); elle a lieu alors suivant l'équation

$$2CrO^2Cl^2 + 6C^2H^4O^2 + 6AzH^3 = Cr^2O^6(C^2H^3O)^6 + 4AzH^4Cl + 3H^2O + 2Az.$$

Enfin, en opérant sur une dissolution de chlorure dans le chloroforme, l'auteur a obtenu un sel brun incristallisable $Cr^3O^6(OAzH^4)^2$, peu soluble dans l'eau. Ainsi, dans aucune de ces circonstances on n'obtient l'amide $CrO^2\{^{AzH^2}_{AzH^2}$.

Ce sel ammoniacal, et celui de potassium décrit plus haut, correspondent au chlorure chromique $Cr^3O^6Cl^2$, décrit par M. Thorpe.

Lorsqu'on ajoute du chlorochromate de potassium à une solution chaude et concentrée de cyanure de potassium, il se produit du chromate neutre de potassium et il se dégage du *chlorure de cyanogène*, qu'on peut obtenir ainsi avec facilité; le mieux est de mélanger les deux corps en poudre dans un petit ballon et d'arroser le mélange avec un peu d'eau :

$$CrO^2(OK)Cl + CAzK = CrO^2(OK)^2 + CAzCl.$$

Le peroxyde d'azote agit sur le chlorochromate de potassium en produisant du chlorure d'azotyle $AzO^2Cl$.

Le *bromochromate* $CrO^2(OK)Br$ s'obtient sous la forme d'un sel cristallin d'un brun foncé, lorsqu'on ajoute de l'acide bromhydrique concentré à une solution concentrée et bouillante de bichromate de potasse, et qu'on laisse refroidir. Ce sel donne du bromure d'azotyle par l'action du peroxyde d'azote.

Digitized by Google

L'auteur espère préparer de même l'iodure d'azotyle, encore inconnu, par l'action de $AzO^2$ sur l'iodochromate de potassium, récemment obtenu par M. Guyot.

### Préparation et densité de l'acide chromique, par M. Em. ZETTNOW (1).

L'acide chromique est difficile à obtenir exempt d'acide sulfurique et de sels. Voici comment opère l'auteur :

On dissout 300gr de bichromate de potasse dans 500 centim. cubes d'eau et 420 centim. cubes d'acide sulfurique; après dix à douze heures, on sépare par décantation les cristaux de bisulfate de potasse; on chauffe la solution vers 90° et on y ajoute 150 centim. cubes d'acide sulfurique, puis assez d'eau pour redissoudre les flocons d'acide chromique qui se sont séparés; ensuite on évapore à pellicule. Après dix à douze heures, on sépare les cristaux rouge-brunâtre d'acide chromique, on évapore derechef et l'on obtient des cristaux plumeux un peu plus grands. Une troisième cristallisation fournit de l'acide chromique en longues aiguilles. Toutes ces portions étant bien égouttées, on les fait sécher sur des briques poreuses. Quand le produit esttransformé en une poudre sèche, on le délaye dans 50 centim. cub. d'acide nitrique de 1,46 de densité et on le fait essorer de nouveau sur des briques. Pour chasser les dernières traces d'acide nitrique, on chauffe en bain de sable jusqu'à dessiccation complète. L'auteur a obtenu ainsi 84 à 85 % de la quantité théorique d'acide chromique pur et sec. Les eaux mères sulfuriques, d'une densité de 1,66 environ, servent avantageusement à une nouvelle opération (800cc de ces eaux mères, plus 500cc d'eau, pour 300gr de bichromate).

L'acide chromique pur chauffé avec précaution peut être amené en fusion sans se décomposer. Par le refroidissement, il cristallise; cette cristallisation a lieu à 170-172°, mais en même temps le thermomètre s'élève à 193°.

L'acide chromique cristallisé a pour densité 2,775-2,785; la densité de l'acide fondu est de 2,800. Il se dissout dans l'eau avec une légère élévation de température. La solution saturée renferme 62,23 % d'acide chromique et a pour densité 1,7028. Pour les solutions moins concentrées, voici quelques-unes des densités observées :

| Température. | Densité. | Acide % | Température. | Densité. | Acide % |
|---|---|---|---|---|---|
| 22° | 1.3441 | 37.80 | 19° | 1.1569 | 19.33 |
| 18°6 | 1.2191 | 32.59 | 19°5 | 1.0957 | 12.34 |
| 20°9 | 1.2027 | 31.83 | 18° | 1.0679 | 8.79 |

(1) *Poggendorff's Annalen*, t. CXLIII, p. 468 et 474 (1871), n° 7.

Digitized by Google

**Préparation du chrome cristallisé, par M. Em. ZETTNOW (1).**

L'auteur utilise pour préparer le chrome, non le chlorure violet, mais le chlorure double de chrome et de potassium, qui s'obtient facilement en évaporant une solution aqueuse des deux sels. Ce sel double est une masse violette, fusible sans décomposition. La présence du chlorure de sodium paraît nuire à sa stabilité.

On ajoute 75 à 80 centim. cubes d'alcool à une solution de 100 grammes de bichromate de potasse dans 300 centim. cubes HCl brut et 150 centim. cubes d'eau. Lorsque la réaction est achevée, on évapore la solution en y ajoutant 160 à 180 grammes de chlorure de potassium, et on dessèche le résidu dans un creuset. On broie la masse violette ainsi obtenue et on la partage en quatre portions égales, à chacune desquelles on ajoute 50 grammes de zinc et que l'on flaconne soigneusement, car ce corps est très-hygrométrique. On introduit l'une des portions dans un creuset de Hesse chauffé au rouge clair; lorsqu'elle est en pleine fusion, on y ajoute la seconde portion, et ainsi de suite. A la fin, on maintient le feu pendant 1/2 à 3/4 d'heure en brassant de temps à autre avec une tige en fer, puis on laisse refroidir lentement. Au fond du creuset se trouve un culot métallique, et la scorie est formée de chlorure de potassium, de chlorure et d'oxyde de chrome. On nettoie le culot métallique, puis on le traite par l'acide nitrique étendu, qui dissout le zinc et laisse le chrome métallique cristallisé. Il se dissout pourtant une portion du chrome, celle qui était combinée au zinc.

**Sur un oxychlorure de chrome décrit par M. Zettnow, par M. E. THORPE (2).**

M. Zettnow a décrit un oxychlorure $Cr^2Cl^4O + 4CrO^3$ obtenu par l'action de l'acide sulfurique sur le chlorochromate $K^2Cr^2O^6Cl^2$, sous la forme d'une masse amorphe brune, très-hygroscopique. L'auteur a également décrit un oxychlorure ayant les mêmes propriétés et obtenu en chauffant l'oxychlorure ordinaire en tubes scellés. Il regarde ces deux oxychlorures comme identiques et les envisage comme du chlorochromate de chrome $(ClCrO^2O)^2Cr$ analogue aux chlorochromates de

(1) *Poggendorff's Annalen*, t. CXLIII, p. 477 (1871), n° 7.
(2) *Poggendorff's Annalen*, t. CXLIV, p. 329 (1871), n° 10.

Digitized by Google

potassium et de magnésium $(ClCrO^2.O)^2K^2$ et $(ClCrO^2.O)^2Mg$. La composition en effet est sensiblement la même.

| | Anal. de Zettnow. | Anal. de l'auteur. | Formule de Z. | Formule de l'ant. |
|---|---|---|---|---|
| Cr | 47.28 | 48.91 | 47.23 | 48.54 |
| Cl | 22.31 | 21.06 | 21.42 | 21.86 |

**Sur les sulfates de bismuth, par M. A. LEIST (1).**

M. Heintz a obtenu deux sulfates basiques de bismuth $Bi^2O^3.SO^3$ et $Bi^2O^3.2SO^3 + 3H^2O$. Le premier de ces sels a également été obtenu avec $2H^2O$. Mais ce savant n'a jamais réussi à obtenir le sulfate neutre, si ce n'est combiné au sulfate de potassium $K^3Bi(SO^4)^3$. D'après M. Schultz-Sellack, le sulfate neutre s'obtient en longues aiguilles soyeuses lorsqu'on dissout l'oxyde de bismuth dans l'acide sulfurique moyennement concentré et qu'on évapore. L'auteur a cherché à reproduire ce sel, mais il n'a pu obtenir qu'un sulfate acide et un sulfate basique $Bi^2O^3,2SO^3 + 2H^2O$. Le sel acide renfermait

$$Bi^2O^34SO^3 + 7H^2O = BiH(SO^4)^2 + 3H^2O.$$

Lavé à l'eau bouillante, il donne un sel basique $4Bi^2O^3,3SO^3 + 15H^2O$.

**Sur les combinaisons hexatomiques du cobalt, par M. W. GIBBS (2).**

L'auteur, en poursuivant ses études sur ce sujet, a trouvé que le nitrate roséocobaltique anhydre, décrit par M. Geuther et par lui, est un sel purpuréocobaltique, qu'il écrit $\beta AzH^3.10Co^2(AzO^3)^6$.

Le sel $10AzH^3Co^2O^3,2Az^2O^5 + 7H^2O$ est de même un sel purpuréocobaltique $\beta 10AzH^3.Co^2.O.(AzO^3)^2 + 6H^2O$.

L'auteur a obtenu les deux chromates purpuréocobaltiques $\beta 10AzH^3.Co^2.O.(CrO^4)^2 + 6H^2O$ et $\beta 10AzH^3Co^2.O(Cr^2O^7)^3 + 5H^2O$, cristallisables en belles lamelles d'un rouge orangé.

M. Fremy a décrit sous le nom de nitrate d'oxycobaltiaque un sel d'un vert olive, renfermant en équivalents $5AzH^3.Co^2O^4.2AzO^5 + 2HO$. L'auteur a obtenu ce sel en grande quantité, par une voie différente, et lui assigne la formule $Co.O^2.(AzH^3)^4(AzO^3)^2 + 2H^2O$, formule qui peut s'écrire

$$\begin{matrix} O \\ | \\ O \end{matrix} \!\!\diagdown\!\!\diagup\!\! Co \!\!\diagup\!\!\diagdown\!\! \begin{matrix} AzH^3.AzH^3.AzO^3 \\ AzH^3.AzH^3.AzO^3 \end{matrix} + 2H^2O.$$

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLX, p. 29. Octobre 1871.
(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 790 (1871, n° 14).

Digitized by Google

D'après cette formule, ce sel doit perdre 5,01 % d'oxygène par l'action de l'eau ; la quantité observée est 5,25.

L'auteur a en outre obtenu une combinaison cobaltique di-hexatomique, par l'action du nitrite de sodium sur le sulfate acide purpuréocobaltique, en présence d'un peu d'acide chlorhydrique. Ce sel renferme $10AzH^3.Co^2Cl^3(AzO^3)^3 + 10AzH^3.Co^2(AzO^3)^6$. Il cristallise en beaux octaèdres d'un rouge grenat, solubles dans l'eau.

### Sur les poids atomiques du cobalt et du nickel, par M. R.-H. LEE (1).

Après avoir rappelé les procédés employés antérieurement pour déterminer ces poids atomiques, et en avoir indiqué les résultats, l'auteur décrit la méthode qu'il a suivie et qui consiste à préparer d'abord le cobalticyanure de baryum $Co^2Cy^{12}Ba^3$. A cet effet, l'oxyde de cobalt du commerce fut transformé en sulfate et celui-ci, après calcination au rouge sombre, fut dissous dans l'eau et traité par $H^2S$, pour séparer le cuivre, l'arsenic, etc. La liqueur filtrée, après avoir été traitée par le chlore pour peroxyder le fer, fut traitée par du carbonate de baryum, filtrée après 48 heures, remise en contact avec un excès de carbonate de baryum et soumise à l'action d'un courant d'acide cyanhydrique. La solution de cobalticyanure de baryum ainsi obtenue fut portée à l'ébullition pour séparer le nickel, ainsi que des traces de fer et de manganèse ; enfin le mercure dissous fut précipité par $H^2S$.

Le cobalticyanure fut transformé par double décomposition en cobalticyanure de strychnine et de brucine. Ces sels cristallisent très-bien. On y détermina d'abord l'eau de cristallisation, puis la proportion de cobalt en calcinant le sel d'abord à l'air, puis dans un courant d'oxygène, enfin en réduisant le cobalt à l'état métallique par un courant d'hydrogène.

Le cobalticyanure de strychnine $Co^2Cy^{12}(C^{21}H^{22}Az^2O^2)^6H^6 + 8H^2O$ est en belles aiguilles, à peu près incolores, et le sel de brucine $Co^2Cy^{12}(C^{23}H^{26}Az^2O^4)^6H^6 + 20H^2O$ cristallise également bien et se dépose presque entièrement par le refroidissement de la solution bouillante. Le nombre trouvé pour le poids atomique du cobalt, par l'analyse du sel de strychnine, est 59,05 (moyenne de six analyses) ; par l'analyse du sel de brucine on a trouvé 59,15 (moyenne de six expériences).

Dans une seconde série d'expériences basées sur la réduction du chlorure purpuréocobaltique par l'hydrogène, l'auteur est arrivé à la

(1) *Silliman's American Journal* [3], t. II, p. 44. Juillet 1871.

Digitized by Google

moyenne 59,09. La moyenne de tous ces résultats conduit au nombre de 59,10, qui est sensiblement celui auquel est arrivé M. Dumas, 59,08.

La détermination du poids atomique du nickel a été faite par l'analyse des nickelocyanures de strychnine et de brucine,

$$Ni^3Cy^{12}(C^{21}H^{22}Az^2O^2)^6H^6 + 8H^2O$$
$$\text{et } Ni^3Cy^{12}(C^{23}H^{26}Az^2O^4)^6H^6 + 10H^2O.$$

Ces sels cristallisent facilement et complétement par le refroidissement de leur solution aqueuse. On les a obtenus à l'état de pureté en traitant le sulfate de nickel par $H^2S$, pour séparer le cuivre, l'arsenic, etc., puis par $BaCO^3$ après avoir peroxydé le fer par le brome, pour en précipiter l'oxyde ferrique; enfin le cobalt a été séparé par le nitrite de potasse. Le sulfate ainsi purifié fut transformé en nickelocyanure de potassium, qui donne les sels ci-dessus par double décomposition.

Le dosage du nickel a été fait comme celui du cobalt. Le nombre auquel est arrivé l'auteur est 58,01 (moyenne de douze analyses). Ce résultat se rapproche des nombres obtenus par M. R. Schneider, 58,04; par M. Sommaruga, 58,01. M. Dumas avait trouvé 59,028; MM. Erdmann et Marchand 58,20 à 58,60, etc.

### Sur les platinocyanures et les tartrates de glucinium, par M. F. TOCZINSKI (1).

*Sur la glucine et sur ses réactions.* Pour débarrasser complétement la glucine du fer et de l'alumine, l'auteur la dissout dans le carbonate ammonique et y ajoute assez d'ammoniaque pour produire un faible précipité; par une digestion prolongée, les oxydes étrangers passent entièrement dans le précipité. Klatzo avait observé que la glucine dissoute dans le carbonate d'ammoniaque se sépare de nouveau après quelque temps; l'auteur n'a pas confirmé ce fait, mais il a remarqué que le carbonate d'ammoniaque peut dissoudre un peu d'alumine et d'oxyde de fer; cependant ces oxydes ne tardent pas à se précipiter de nouveau. La glucine décompose à chaud les sels ammoniacaux; avec le sel ammoniac, elle forme un chlorure double. La glucine calcinée a perdu cette propriété; ce qui peut servir à la séparer de la magnésie, celle-ci se dissolvant dans le sel ammoniac après la calcination.

La présence de l'acide tartrique empêche la précipitation de la glucine par l'ammoniaque; le sucre, le glucose et la glycérine ont une

(1) *Zeitschrift für Chemie*, t. VII, p. 275 (1871), n° 9.

Digitized by Google

influence moins marquée (1 p. d'oxyde de fer exige 32 p. de sucre, et l'alumine 300 p., pour rester dissous en présence d'un alcali).

Le chlorure platinique acide dissout une plus grande quantité de glucine que ne le comporte la quantité d'acide libre ; par l'addition d'eau et par l'évaporation, il se sépare un corps volumineux jaune, dont la quantité augmente par l'addition d'alcool ; la liqueur filtrée fournit des cristaux qui sont peut-être le sel de Thomson.

*Cyanures de glucinium.* Le cyanure de glucinium paraît ne pouvoir exister qu'en solution très-étendue. La glucine est insoluble dans l'acide cyanhydrique ; le cyanure de baryum, précipité par le sulfate de glucine, donne une solution qui ne renferme que des traces de cyanure de glucinium.

La ferrocyanure de glucinium s'obtient sous la forme d'une masse verdâtre, par l'action du chlore sur sa solution ; on obtient une masse cristalline vert olive, qui est le ferrocyanure. Le sulfocyanate de glucinium paraît être cristallisable.

Le nitroprussiate n'a pas pu être obtenu pur.

*Platinocyanure de glucinium* $GlPtCy^4$ (Gl = 9,23). Il a été préparé en décomposant le platinocyanure de baryum par le sulfate de glucine, et purifié par dissolution dans un mélange d'alcool et d'éther ; par l'évaporation lente, il se dépose en cristaux à faces courbes. Au-dessous de 30° ce sel est hydraté et d'un jaune d'or ; à 30° il est orange, et à une température plus élevée, il présente des teintes rouges et vertes.

*Platinocyanure de magnésium et de glucinium* $Pt^3Mg^2GlCy^{12} + 16H^2O$. Cristaux incolores obtenus par l'évaporation d'un mélange des deux platinocyanures ; il se forme en outre d'autres sels doubles, jaune, rouge, et dichroïques. Tous ces sels sont en aiguilles groupées sphériquement.

*Tartrates de glucine.* Lorsqu'on évapore une solution de 1 mol. d'hydrate de glucine dans 2 mol. de crème de tartre, on obtient d'abord des cristaux de crème de tartre, puis des agrégations cristallines rappelant les globules de levûre et qui constituent un tartrate basique double $C^8H^4.H^2.K^2Gl^2O^{12}$. Ce sel peut se dédoubler en crème de tartre et en aiguilles déliées qui paraissent être un tartrate très-basique. Lorsqu'on fait bouillir une solution de crème de tartre avec un excès de glucine, on obtient des prismes hémimorphes du sel

$$C^8H^2Gl^4K^2O^{12} + 3H^2O$$

On obtient un tartrate d'antimoine et de glucinium, sous la forme

Digitized by Google

d'une masse vitreuse, lorsqu'on fait bouillir en quantités proportionnelles de la glucine et de l'oxyde d'antimoine avec de l'acide tartrique. Ce sel, traité par un excès de glucine, fournit un autre tartrate double $C^{12}H^{6}Sb^{2}Gl^{3}O^{18}$.

Une solution d'acide borique et de glucine dans l'acide tartrique laisse par l'évaporation une masse vitreuse hygroscopique.

### Recherches sur les combinaisons du niobium et de l'ilménium, par M. R. HERMANN (1).

Nous ne pouvons qu'énumérer les combinaisons décrites par l'auteur dans la première partie de ce long mémoire, qui comprend environ 90 pages. Cette première partie a trait au niobium et à ses combinaisons. L'auteur admet encore deux acides du niobium, l'acide hyponiobique et l'acide niobique, aux anhydrides desquels il donne les formules $NbO^{2}$ et $NbO^{3}$, tandis que les recherches de MM. Marignac, Deville, Delafontaine, Rammelsberg ont mis hors de doute la pentatomicité du niobium et l'existence d'un seul acide $Nb^{2}O^{5}$, d'un chlorure $NbCl^{5}$, d'un oxychlorure $NbOCl^{3}$, etc. L'auteur décrit un certain nombre de combinaisons renfermant à la fois de l'ilménium et du niobium. D'après les savants cités plus haut, l'ilménium n'est lui-même qu'un mélange de tantale et de niobium. L'auteur, au contraire, considère le niobium sur lequel a opéré M. Marignac comme un mélange de niobium et d'ilménium. Il admet pour le poids atomique du niobium le nombre 114,18, l'acide niobique étant $Nb^{2}O^{3}$ (au lieu de 94,0, l'acide niobique étant $Nb^{2}O^{5}$); l'auteur formule avec l'équivalent = 57,09. Pour la discussion de ces valeurs, nous renvoyons au mémoire original.

Pour séparer le niobium et l'ilménium, l'auteur se fonde sur la différence de solubilité des fluoniobate et fluo-ilméniate de potassium ; ce dernier se concentre dans les eaux mères lorsqu'on opère en présence d'acide fluorhydrique libre. Lorsqu'on opère à froid, avec de l'eau pure, c'est le contraire qui a lieu.

L'auteur décrit six combinaisons de niobium avec l'oxygène : un oxyde brun $Nb^{3}O^{2}$ ($Nb^{3}O^{5}$ d'après Marignac); un oxyde vert

$$Nb^{3}O^{2} + NbO;$$

un oxyde bleu NbO; les anhydrides niobeux, hyponiobique et niobique, $Nb^{2}O^{3}$, $NbO^{2}$ et $NbO^{3}$.

(1) *Journal für praktische Chemie*, nouv. sér., t. III, p. 273, et t. IV, p. 178 (1871), nos 9, 14 et 15.

Digitized by Google

Un sulfure de niobium $Nb^7S^8 = 5NbS,Nb^2S^3$, correspondant à la pyrite magnétique $Fe^7S^8$.

Un chlorure niobeux $Nb^2Cl^3$, un oxychlorure $Nb^2(O + nCl)^3$ et le chlorure niobique $NbCl^3$.

Voici comment l'auteur formule les fluoniobates, décrits par M. Marignac :

*Fluoniobite de potassium* $2KFl + Nb^2Fl^3 + 2HO$.

*Hypofluoniobite* $KFl + NbFl^2 + HO$ et *fluorure hexagonal*

$$3KFl,2(Nb^{1/6}Il^{5/6})^2Fl^3 + 2(KFl,Nb^{1/6}Il^{5/6}Fl^2) + 2HO$$

(c'est l'oxyfluoniobite de Marignac $5KFl,3NbOFl^3 + HO$).

*Fluo-ilménoniobite* (oxyfluoniobate de Marignac)

$$2KFl + (Nb^{1/2}Il^{1/2})^2Fl^3 + 2HO \text{ et } 2KFl + (Nb^{3/5}Il^{2/5})^2Fl^3$$

*Fluoniobites acides* $2KFl,Nb^2Fl^3 + 2HFl$ et $3KFl,(Nb^{1/2}Il^{1/2})^2Fl^3 + HFl$.

*Fluoniobite cubique* $3KFl,(Nb^{3/4}Il^{1/4})^2Fl^3$.

*Fluoniobite triclinique* $4KFl,3(Nb^{2/3}Il^{1/3})^2Fl^3 + 4HO$, etc., etc.

L'auteur passe de même en revue les niobates décrits par M. Marignac et leur donne des formules dans lesquelles il admet toujours que le niobium renferme de l'ilménium.

Dans la seconde partie, M. Hermann aborde l'histoire de l'ilménium lui-même, pour lequel il adopte l'équivalent 52,38 (poids atomique = 104,75). Le métal a été préparé par l'action du sodium sur le fluorure d'ilménium, mélangé de chlorure de sodium; on l'a obtenu à l'état d'une poudre noire amorphe, de 5,97 de densité (les eaux qui avaient servi au lavage de la masse fondue fournirent de l'acide ilménieux). Il se dissout facilement dans FlH; calciné à l'air, il se transforme en oxyde $Il^2O^5$ en absorbant 37,96 % d'oxygène, tandis que le niobium n'en absorbe que 20,49 %.

*Oxyde brun.* Se forme, entre autres, lorsqu'on chauffe dans la flamme réductrice l'ilménium dissous dans le sel de phosphore.

*Oxyde vert.* N'a pas été obtenu isolé, mais se produit par l'action du zinc sur la solution chlorhydrique des acides de l'ilménium. Il est intermédiaire entre l'oxyde brun et l'oxyde bleu.

*Oxyde bleu.* S'obtient dans les mêmes conditions que le précédent, mais par une action moins prolongée. La liqueur bleue se décolore rapidement à l'air.

*Acide ilménieux* $Il^2O^3$. Se rencontre dans la colombite, avec les acides niobeux et tantaleux. Préparé par la fusion de l'ilménite de soude dans le bisulfate d'ammoniaque, il forme des fragments amorphes, à cassure vitreuse. Densité = 4,33. Préparé de même avec le bisulfate de po-



Digitized by Google

tasse, il forme une poudre blanche, devenant jaune à chaud. L'auteur déduit sa composition de celle du chlorure correspondant.

*Acide hypo-ilménique* $IlO^2$. Il existe, d'après l'auteur, dans la ferro-ilménite, le pyrochlore, la tantalite, etc. Densité = 4,0. Il donne au chalumeau un verre rouge-brun, comme le précédent. La solution réduite par le zinc brunit à l'air.

*Acide intermédiaire* $IlO^2.Il^2O^3$. Se forme par la calcination de l'ilménium à l'air sec.

*Acide ilménique*. Encore inconnu.

*Sulfure d'ilménium* $Il^7S^8$. Poudre graphitoïde, insoluble dans les sulfures alcalins.

*Chlorure d'ilménium* $Il^2Cl^3$. Aiguilles jaunâtres, solubles dans HCl concentré.

*Fluorure d'ilménium*. La solution de l'ilménium ou de ses oxydes dans l'acide fluorhydrique, évaporée à consistance sirupeuse, fournit de petits cristaux de fluorure acide. Chauffés, ils perdent HFl et deviennent opaques. Calcinés à l'air, ils donnent des vapeurs de fluorure d'ilménium et un résidu d'oxyfluorure.

*Fluo-ilménite de potassium* $2KFl + Il^2Fl^3 + 2HO$. Cristaux lamelleux obtenus en ajoutant du fluorure de potassium à la solution du fluorure précédent.

*Hypofluo-ilménite de potassium* $KFl + IlFl^2 + HO$. Il a été préparé avec la *ferro-ilménite* de Haddam.

*Hypo-ilménite de potasse*. Lorsqu'on dissout les hydrates ilméno-hypo-ilménique et hypo-ilménique dans la potasse soncentrée, on obtient par la concentration divers cristaux des sels suivants :

Petits rhomboèdres, $3KO.Il^2O^3,IlO^2 + 15HO$;

Agrégations sphériques, $4KO,7IlO^2 + 18HO$; le même sel avec 22HO en cristaux rhomboédriques.

Lorsqu'on fond de l'acide ilménieux avec de la soude et qu'on reprend par l'eau, ou lorsqu'on décompose le fluo-ilménite de potassium par de la soude, on obtient des lamelles hexagonales qui renferment

$$NaOIl^2O^3 + 7HO.$$

L'auteur décrit encore le sel $2NaO,Il^2O^3,IlO^2 + 3HO$, obtenu d'une manière analogne, ainsi que l'hypo-ilménite, $2NaO,3IlO^2 + 12HO$.

L'auteur termine enfin en passant en revue et discutant la composition des minéraux niobifères.

Nous ne croyons pas que ce travail puisse infirmer les recherches si précises de M. Marignac.

Digitized by Google

## CHIMIE ANALYTIQUE.

### Séparation de la magnésie et des alcalis, par M. Th. SCHEERER (1).

On évapore presque à sec la solution chlorhydrique des bases, on y ajoute de l'oxalate d'ammoniaque, on évapore à sec et l'on calcine légèrement. On reprend alors par l'eau, qui dissout les sels alcalins et laisse la magnésie à l'état de carbonate. Ce procédé repose sur la formation d'oxalate de magnésie qui se transforme en carbonate par la calcination. Cette séparation ne réussit pas si l'on remplace l'oxalate par le carbonate d'ammoniaque.

Si les bases sont à l'état de sulfate, le procédé réussit moins bien.

Il est inutile d'ajouter que l'oxalate d'ammoniaque que l'on emploie ne doit pas laisser de résidu fixe.

### Sur le dosage du soufre à l'état de sulfate de baryte, par MM. TESCHEMACHER et SMITH (2).

Le procédé de dosage du soufre, dans la pyrite par exemple, par oxydation et précipitation à l'aide du chlorure de baryum en présence de l'acide chlorhydrique, paraît aux auteurs ne pas donner de résultats rigoureusement concordants, tant à cause de la légère solubilité du précipité dans l'acide chlorhydrique faible et chaud, et de l'entraînement de sels étrangers par le sulfate de baryte, qu'à cause de la réduction sensible de ce corps à la température à laquelle on le calcine. Ils préfèrent faire une solution titrée de chlorure de baryum *par poids*. On peut en vérifier le titre en la versant dans de l'acide sulfurique faible et bouillant, et pesant le précipité, qui dans ce cas ne contient pas sensiblement de chlore, tandis qu'il en contiendrait si l'on versait l'acide dans le chlorure. Cela fait, on précipite à l'ébullition l'acide sulfurique à doser par la solution titrée de chlorure de baryum jusqu'à ce qu'une partie de la liqueur, filtrée sur un petit filtre, ne précipite plus par la liqueur barytique. On remet à chaque essai la liqueur filtrée avec le reste de la matière à analyser. La quantité de liqueur barytique employée, évaluée en volume ou mieux en poids, donne facilement la quantité d'acide sulfurique cherchée.

(1) *Journal für praktische Chemie*, nouv. sér., t. III, p. 476 (1871), n° 10.
(2) *Chemical News*, t. XXIV, p. 61, 66 et 171.

Digitized by Google

**Sur le dosage volumétrique de l'oxyde de fer au moyen de l'iodure de potassium, par M. A. SCHWARZER (1).**

M. Mohr, dans son traité d'analyse volumétrique, recommande de réduire l'oxyde de fer en le faisant digérer entre 50 et 60° pendant une demi-heure avec de l'iodure de potassium.

Cette digestion, si on emploie un excès d'iodure, paraît être superflue; elle peut même fausser les résultats.

L'auteur modifie le procédé de la manière suivante :

On chauffe la solution de perchlorure de fer à 25 ou 30° et on y ajoute de l'iodure de potassium solide; il se forme une couche inférieure qui, suivant la concentration de la solution ferrique, est jaune ou rouge-brun. Lorsque toute la solution a pris cette teinte, on verse avec une burette l'hyposulfite de soude jusqu'à ce que la liqueur n'ait plus qu'une coloration faiblement jaune. A ce moment, on ajoute quelques gouttes de sulfocyanate de potassium, la liqueur se colore en rouge, mais pâlit bientôt et reprend la couleur qu'elle avait avant l'addition du sulfocyanate. Plus tard, l'apparition de la couleur primitive indique la fin de la réduction. On ajoute alors un peu d'empois d'amidon et on continue l'addition de l'hyposulfite de soude titré usqu'à décoloration entière.

Si la solution de fer est peu concentrée, on ajoute le sulfocyanate avant l'iodure, on agite, on met de l'empois et ensuite on verse de l'hyposulfite titré jusqu'à décoloration complète.

On ne peut faire usage de ce procédé avec des solutions de fer trop concentrées, parce que l'iode détermine une coloration rouge-brun qu'on ne peut distinguer de celle du sulfocyanate; il pourrait aussi se produire une erreur par suite de la volatilisation de l'iode.

Une solution de fer trop étendue doit être préalablement concentrée; on reconnaît la trop faible concentration d'une solution à la coloration jaune pâle qu'elle présente lorsqu'on l'additionne d'iodure de potassium.

**Recherche du soufre dans le gaz de l'éclairage, par M. WARTHA (2).**

On fixe une perle de carbonate de sodium au bout d'un fil de platine mince et l'on suit avec elle les bords de la flamme du gaz. On porte ensuite la perle dans la partie claire de la flamme, et, après réduction

(1) *Journal für praktische Chemie*, nouv. sér., t. III, p. 139 (1871).
(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 529 (1871), n° 9.

Digitized by Google

des sulfates, on l'écrase sur une assiette. La moindre trace de sulfure formé peut être décelée avec une goutte d'une solution de nitroprussiate de sodium. 1 à 2 minutes suffisent pour obtenir cette réaction.

### Dosage de l'hydrate de sodium en présence du carbonate, par M. TUCHSCHMID (1).

Ce dosage est basé sur le fait suivant : une dissolution de carbonate de sodium renfermant de l'hydrate de sodium colore le papier de curcuma en rouge jaunâtre, tandis que le carbonate seul produit une coloration rouge cramoisi. Voici comment on opère : on ajoute au liquide renfermant l'hydrate et le carbonate de sodium une dissolution titrée d'acide sulfurique et l'on place de temps en temps une goutte de la liqueur sur du papier de curcuma sec ; au commencement, on voit apparaître sur le papier un rond d'un rouge jaunâtre entouré d'une zone rouge cramoisi ; ce rond disparaît de plus en plus, à mesure que la soude libre est neutralisée, et lorsque la tache est d'une couleur uniforme on cesse la titration. L'auteur détermine ainsi l'hydrate de sodium à 0,5 p. c. près. Ce procédé pourra être employé avec avantage dans l'industrie.

### Nouveau dosage du zinc, par M. H. TAMM (2).

On précipite et l'on redissout l'oxyde de zinc par l'ammoniaque. On verse de l'acide chlorhydrique jusqu'à légère réaction acide ; puis on ajoute du phosphate de soude ordinaire. Il se forme un volumineux précipité de phosphate de zinc, qui, à une température voisine de l'ébullition, se combine en quelques minutes au phosphate d'ammoniaque et donne un précipité blanc compacte de phosphate ammoniaco-zincique. Celui-ci, séché à 100°, possède la composition représentée par la formule $Zn(AzH^4)PO^4$ et renferme 36,49 % de zinc (d'où Zn = 65,5). Ce phosphate double calciné sur la lampe à gaz se convertit en pyrophosphate $Zn^2P^2O^7$, mais il y a perte de zinc.

Le précipité ammoniaco-zincique n'est pas absolument insoluble et il adhère aux vases. Il doit être lavé plusieurs fois, parce qu'il entraîne les sels, mais il ne passe pas au travers des filtres et les dosages sont assez satisfaisants, pourvu qu'on n'ait en présence ni nickel, ni cobalt, ni manganèse, ni chaux, ni magnésie. Celle-ci peut être éliminée très-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 625 (1871), n° 11.
(2) *Chemical News*, t, XXIV, p. 148.

Digitized by Google

simplement en ajoutant le phosphate de soude à la solution ammoniacale; après la séparation du précipité magnésique, la neutralisation fera apparaître le précipité de zinc.

### Sur un nouveau précipitant du cuivre, par M. H. TAMM (1).

C'est un mélange de poids égaux de sulfocyanate et de bisulfite de potasse, ou mieux d'ammoniaque, qui précipite le cuivre à l'état de sulfocyanate cuivreux CuCyS, renfermant 52,30 % de cuivre. Il convient d'employer une solution légèrement acidulée avec l'acide chlorhydrique, d'ajouter un très-petit excès de réactif et de recueillir le précipité sur un double filtre. On peut peser le sulfocyanate sec, ou le convertir en sulfure $Cu^2S$ en le chauffant au rouge sombre avec du soufre. L'analyse des alliages est ainsi rendue plus expéditive et plus sûre; le bisulfite remplace un traitement par l'acide sulfureux.

### Sur le dosage électrochimique des métaux, par M. MENICK (2).

L'auteur se sert d'un creuset de platine comme d'électrode négative; il y plonge les solutions salines à analyser, et au centre un fil de platine contourné en hélice, servant d'électrode positive. Ce fil passe au travers d'un trou pratiqué au centre d'un couvercle de porcelaine. C'est le dispositif indiqué par M. Lecoq de Boisbaudran (3). La solution peut être acide dans le cas du cuivre; elle doit être fortement ammoniacale dans celui du nickel et du zinc. On peut, en présence du cuivre et du nickel, précipiter d'abord le premier en acidulant la liqueur, puis le second en l'alcalisant. Les résultats de ces analyses électrochimiques sont excessivement précis.

### Nouvelle méthode d'incinération des matières végétales et animales; son application au dosage des éléments minéraux de la levure, par M. A. BÉCHAMP (4).

La difficulté d'incinérer convenablement, et sans perte, de la levûre ou des matières analogues est très-grande, surtout en raison de ce fait que les cendres sont fusibles, ce qui tient à l'abondance de l'acide

(1) *Chemical News*, t. XXIV, p. 91.
(2) *Chemical News*, t. XXIV, p. 100 et 172.
(3) *Bulletin de la Société chimique* (1867), t. VII, p. 472.
(4) *Comptes rendus*, t. LXXIII, p. 357.

Digitized by Google

phosphorique libre. L'auteur a la confiance d'y être parvenu par l'emploi de l'oxyde de bismuth à l'état de nitrate dissous et titré, fournissant de l'oxygène, ne se rencontrant jamais dans des productions organisées, et pouvant contracter avec l'acide sulfurique, avec l'acide phosphorique et avec le chlore des combinaisons assez stables pour résister au degré de chaleur auquel l'incinération a lieu.

La matière à incinérer est imprégnée d'un volume connu et suffisant de cette solution. Le mélange étant desséché, on procède à l'incinération sur une simple lampe à gaz ou à alcool. L'incinération étant terminée, ce qui exige rarement plus d'une heure pour obtenir quelques grammes de cendres, on reprend par l'acide nitrique ou, si rien ne s'y oppose, par l'acide chlorhydrique étendu, et si l'opération a été bien conduite tout se dissout. La solution froide est décomposée par l'hydrogène sulfuré, le sulfure est séparé et la liqueur analysée. Dans le cas de la recherche des phosphates, on peut épuiser les cendres par l'acide nitrique étendu qui ne dissout pas le phosphate de bismuth.

| | Levûres des brasseries de Montpellier. | |
|---|---|---|
| | I. | II. |
| Acide sulfurique $SO^3$ | 6.376 | 5.046 |
| — phosphorique $PO^5$ | 53.866 | 53.443 |
| Potasse KO | 28.791 | 31.521 |
| Soude NaO | 1.929 | 0.971 |
| Chaux | 2.491 | 2.395 |
| Magnésie | 6.546 | 3.772 |
| Peroxyde de fer | 7.342 | 2.734 |
| Alumine | traces. | traces. |
| Silice | traces. | traces. |
| | 100.000 | 99.682 |
| Cendres pour 100 de levûre | 7.669 | 9.730 |

L'auteur a déterminé ensuite le partage qui se fait des matières minérales de la levûre lorsqu'on soumet celle-ci à l'ébullition avec l'eau, et les nombres qu'il a obtenus lui ont permis d'apprécier la grande exactitude de sa méthode.

### Notes d'analyse organique, par M. H. SCHIFF (1).

*Détermination volumétrique de l'hydrogène typique dans les ammoniaques composées.* — L'auteur a fait voir que les aldéhydes agissent sur les amines primaires et secondaires d'après les équations :

$$R'.AzH^2 + C^nH^mO = H^2O + R.Az.C^nH^m$$

$$2R^2AzH + C^nH^mO = H^2O + (R^2Az)^2C^nH^m$$

Ces réactions sont d'une grande netteté avec certaines aldéhydes,

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLIX, p. 158. Août 1871.

Digitized by Google

notamment avec l'aldéhyde œnanthique ou œnanthol. La densité de l'œnanthol à 13° est égale à 0,8257; son volume moléculaire est donc 139.

139 volumes d'œnanthol séparent donc 2 atomes d'hydrogène à l'état d'eau, d'après les équations précédentes, d'où $0^{cc},7$ correspondent à $0^{gr},01$ d'hydrogène. Si donc on pèse un poids d'une base représentant le poids moléculaire, en centigrammes, chaque 0,7 de cent. cube d'œnanthol séparera 1 atome d'hydrogène. Si l'on dissout $69^{cc},5$ d'œnanthol dans la benzine de manière à occuper $100^{cc}$, chaque centimètre cube de cette solution correspondra à 1 centigr. d'hydrogène.

Pour faire l'essai, on pèse 2 à 4 grammes de la base, on le dissout dans 2 à 3 fois son volume de benzine, on y ajoute quelques grammes de chlorure de calcium fondu, puis l'on ajoute l'œnanthol à l'aide d'une burette. Chaque goutte de ce liquide produit un trouble par suite de la séparation d'eau; ce trouble disparaît par l'agitation avec le chlorure de calcium. Quand l'œnanthol ne produit plus ce trouble, l'essai est terminé. L'auteur cite à l'appui quelques analyses pour lesquelles nous renvoyons le lecteur au mémoire original.

*Sur une réaction de l'hydroxyle phénolique.* Une solution de chlorure ferrique, aussi peu acide que possible, donne, comme on sait, avec les tannins, le phénol, les combinaisons salicyliques, etc., des colorations bleues, violettes ou vertes. Si l'on passe en revue les combinaisons possédant ce caractère, on trouve qu'elles renferment toutes, d'après les formules qui leur ont été assignées, de l'hydroxyle phénolique, tandis que cet hydroxyle n'existe pas ou est remplacé par un autre radical dans les combinaisons aromatiques qui ne colorent pas $Fe^2Cl^6$. Ainsi, on obtient une coloration *violette* avec le tannin, l'acide gallique et beaucoup de ses dérivés, l'arbutine, etc;

Une coloration *verte* avec beaucoup de tannins, l'esculétine, la paresculétine, etc;

Une coloration *rouge* ou *rouge-violet* avec la phloridzine, la phlorétine, la tyrosine, l'acide nitrosalicylique et quelques autres;

*Pas de coloration* avec l'acide picrique, la dinitrohydroquinone, l'amygdaline, la salicine, l'hélicine, les dérivés acétylés et benzoylés de ces glucosides, etc., etc,

L'intensité de la coloration paraît être en rapport avec le nombre d'hydroxyles libres que contient la combinaison.

L'auteur montre par quelques exemples comment ces réactions peuvent servir à jeter du jour sur la constitution des combinaisons aromatiques.

Digitized by Google

**Nouveau réactif de l'alcool par M. BERTHELOT (1).**

Le chlorure benzoïque, mis en présence de l'eau froide ou même tiède, n'est décomposé qu'avec une grande lenteur ; mais si cette eau renferme de l'alcool, il se forme aussitôt de l'éther benzoïque qui se rassemble dans l'excès du chlorure benzoïque. On le rend manifeste en chauffant une goutte de ce dernier avec une solution aqueuse de potasse, qui dissout presque aussitôt le chlorure sans agir d'abord sur l'éther. La réaction est très-sensible en opérant sur 20 à 25 cent. cub. d'eau qui renferme un centième d'alcool. Même avec un millième d'alcool et quelques centimètres cubes de liqueur, l'odeur de l'éther est encore manifeste.

---

## CHIMIE ORGANIQUE.

**Action de l'aldéhyde sur les urées primaires, par M. EMERSON REYNOLDS (2).**

On a fait digérer à 100°, dans des vases scellés, de l'urée sulfurée pure avec de l'aldéhyde à peu près anhydre. Par le refroidissement, il ne s'est pas séparé d'urée sulfurée; mais après plusieurs jours il s'est déposé sur les parois des amas sphériques semi-cristallins. Le liquide limpide donné par l'eau et par l'alcool un précipité blanc, qui a été purifié par lavage à l'alcool froid et par dissolution dans l'alcool bouillant. Ce dernier a laissé déposer de petits grains formés de cristaux microscopiques. Ce corps a pour composition $CS\begin{cases}AzC^2H^4\\AzH^2\end{cases}$. Il est peu soluble dans l'éther et dans l'alcool froid. L'eau bouillante le dissout en le décomposant en aldéhyde, urée sulfurée et un peu de sulfocyanate d'ammonium. Les acides étendus et les alcalis agissent de la même manière. La solution alcoolique fournit un chloroplatinate.

On a fait la même opération avec l'urée. L'aldéhyde ayant été évaporée, il est resté une masse transparente qui est devenue blanche et dure après quelques jours. Elle a été, après lavage à l'alcool froid, dissoute dans l'alcool bouillant. La solution filtrée a laissé déposer par

(1) *Comptes rendus*, t. LXXIII, p. 496.
(2) *Chemical News*, t. XXIV, p. 87.

Digitized by Google

un refroidissement rapide un corps floconneux, composé de cristaux monocliniques microscopiques, et renfermant $CO\begin{cases}AzC^2H^4\\AzH^2\end{cases}$. Il donne un chloroplatinate. Mis en digestion avec de l'eau, il donne de l'aldéhyde et les produits de décomposition de l'urée.

**Recherches sur le groupe urique, par M. M. NENKI (1).**

Dans un travail sur l'acide urique, M. A. Baeyer a pu, en fixant l'acide cyanique sur le groupe $AzH^2$ de l'uramile, obtenir une combinaison de l'acide barbiturique avec l'urée, l'acide pseudo-urique ($Az^2C^4O^3H^3AzH^2CAzOH$); mais il n'a pas pu arriver par cette voie à l'acide urique ou à un isomère de cet acide. L'auteur espérait être plus heureux en partant des combinaisons sulfurées correspondantes et en désulfurant le produit obtenu.

Lorsqu'on chauffe à 100° des quantités équivalentes d'urée sulfurée et d'alloxane, avec une solution alcoolique concentrée d'acide sulfureux, on obtient comme produit principal de l'acide sulfopseudo-urique, accompagné de cristaux de soufre et d'uramile. Un traitement à l'ammoniaque concentrée enlève l'uramile; en dissolvant le reste dans la soude froide et ajoutant du sel ammoniac, on précipite l'acide sulfopseudo-urique, qu'on purifie par cristallisation dans l'acide chlorhydrique, ou mieux dans l'acide bromhydrique concentré, d'où il se dépose en fines aiguilles concentriques.

Cette substance renferme $Az^4C^5O^3SH^6$. Elle est insoluble dans l'eau et dans l'ammoniaque, soluble dans les acides concentrés, d'où l'eau la reprécipite. Les alcalis la dissolvent à froid; à chaud la solution jaunit et donne alors, par l'addition de HCl, des tables soyeuses microscopiques. Ce nouveau corps possède la composition de la sulfalloxantine et à peu près celle de l'acide sulfodialurique $C^4H^2SO^3H^4 + 1^1/^2 H^2O$. L'auteur l'envisage comme de l'acide sulfodialurique, formé par élimination d'urée et fixation d'eau. L'acide chlorhydrique le décompose en dégageant $H^2S$ et produisant un nouveau corps qui n'a pas encore été examiné. L'acide sulfodialurique, évaporé avec de l'acide nitrique, se colore en rose et il reste finalement un résidu jaune que l'ammoniaque colore en bleu (violurate). Le sulfodialurate d'argent est un précipité violet, amorphe. Traité par l'eau bouillante, il se décompose en sulfure d'argent et acide hydurilique.

L'acide sulfopseudo-urique dégage du gaz sulfureux lorsqu'on le

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 722 (1871), n° 13.

Digitized by Google

chauffe à 150° avec de l'acide sulfurique concentré. A 200° le dégagement de gaz a cessé, et l'addition d'eau sépare un produit qu'on purifie par dissolution dans l'ammoniaque, décoloration par le noir animal et précipitation par HCl. La nouvelle combinaison, qui est encore sulfurée, est soluble dans les alcalis, peu soluble dans HCl bouillant, qui l'abandonne par l'évaporation lente en petits cristaux ressemblant au chlorhydrate de xanthine. Elle donne comme l'ammoniaque une combinaison cristallisée en aiguilles, décomposable par l'acide chlorhydrique ; ce qui la distingue de la xanthine, c'est que l'acide nitrique l'attaque vivement. Séchée à 100°, elle renferme $Az^4C^5SO^2H^6$; elle perd encore de l'eau à 180°. C'est probablement le composé sulfuré correspondant à la xanthine.

**Sur l'allantoïne et ses dérivés, par M. E. MULDER (1).**

*Préparation de l'allantoïne d'après la méthode de MM. Liebig et Wœhler.* Dans la préparation de l'allantoïne par décomposition de l'acide urique sous l'influence du peroxyde de plomb, l'auteur a obtenu un meilleur rendement en employant plus d'eau qu'on ne le fait ordinairement (environ 1 litre pour 25 gr. d'acide urique). On arrive encore à un rendement plus favorable en chauffant peu à peu l'acide urique avec de l'eau et un peu de peroxyde de plomb jusqu'à décomposition, filtrant, rajoutant au résidu de l'eau et un peu de peroxyde, et en répétant cette opération jusqu'à ce que tout l'acide urique soit décomposé. La plus grande quantité d'allantoïne se forme lorsque la décomposition a lieu à froid; on délaye 100 gr. d'acide urique dans 1 à 2 litres d'eau, on ajoute un peu d'acide acétique et une quantité de peroxyde de plomb provenant de 1,500 gr. de minium, et l'on expose le tout à la lumière. Lorsque la décomposition a eu lieu, on chauffe le tout, on filtre et on lave le résidu plusieurs fois avec de l'eau bouillante. L'allantoïne se dépose par le refroidissement et l'eau mère en fournit encore par l'évaporation. On obtient ainsi 30 à 32 gr. d'allantoïne pure. On admet généralement que l'allantoïne se forme en vertu de l'équation suivante :

$$C^5H^4Az^4O^3 + H^2O + O = C^4H^6Az^4O^3 + CO^2,$$

et l'on explique le faible rendement en allantoïne par la décomposition de celle-ci en urée et acide oxalique. Mais l'auteur a constaté que l'allantoïne résiste à froid à l'action du peroxyde de plomb et que

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLIX, p. 349. Septembre 1871.

Digitized by Google

même à chaud la décomposition se fait très-lentement. L'auteur pose, pour la formation de l'allantoïne, les équations :

$$\underset{\text{Acide urique.}}{C^5H^4Az^4O^3} + 4H^2O = \underset{\text{Ac. dialurique.}}{C^4H^4Az^2O^4} + \underset{\text{Urée.}}{CH^4Az^2O}$$

$$\underset{\text{Ac. dialurique.}}{2C^4H^4Az^2O^4} + H^2O + O = \underset{\text{Allantoïne.}}{C^4H^6Az^4O^3} + \underset{\text{Ac. oxalique.}}{2C^2H^2O^4}$$

M. Gibbs a en effet transformé l'acide dialurique, par l'acide azoteux, en allantoïne et acide carbonique.

D'après ces équations, 100 gr. d'acide urique devraient fournir 46 gr. d'allantoïne, chiffre qui se rapproche du rendement obtenu.

*Nitrate d'allantoïne.* Lorsqu'on fait digérer l'allantoïne à froid avec de l'acide azotique ordinaire, la masse se gonfle; débarrassée de l'excès d'acide par un séjour prolongé au-dessus de la chaux, elle est amorphe et renferme $C^4H^6Az^4O^3,AzHO^3$. L'eau et l'alcool décomposent cette combinaison en allantoïne et acide azotique. La solution aqueuse n'est pas précipitée par le sous-acétate de plomb, preuve que l'allantoïne ne s'était pas altérée.

Il existe de même une combinaison sulfurique de l'allantoïne, mais elle n'a pas été étudiée.

*Acide allanique.* L'allantoïne se dissout facilement à 100° dans l'acide nitrique (D = 1,35). Après l'évaporation, il reste un corps amorphe, demi-transparent, soluble dans l'eau. Cette dissolution dépose après quelque temps des cristaux mamelonnés, qui se transforment par recristallisation en belles aiguilles groupées en étoiles. Le même corps se produit en plus grande quantité par l'action à froid sur l'allantoïne de l'acide nitrique renfermant beaucoup d'acide hypoazotique. La dissolution dépose des croûtes cristallines d'*acide allanique*; on en obtient environ la moitié de l'allantoïne employée.

Le nouveau corps est un acide $C^4H^5Az^5O^5$; il renferme une molécule d'eau de cristallisation, qu'il perd peu à peu déjà à froid, facilement à 110°. Cette substance possède une réaction acide; elle est peu soluble dans l'eau froide. Par l'évaporation de sa dissolution, elle s'altère légèrement. L'acide allanique se décompose vers 210° sans fondre et sans dégager de vapeurs nitreuses. Il ne décolore pas l'indigo en présence de l'acide chlorhydrique; il n'est pas réduit par le sulfhydrate d'ammonium, et il s'attaque plus difficilement par l'acide iodhydrique que l'allantoïne.

Le sel de potassium cristallise en prismes. Celui d'ammonium renferme $C^4H^5Az^5O^5,AzH^3$; il cristallise en prismes bien formés.

Le sel ammonique n'est pas précipité par le chlorure de calcium.

Digitized by Google

Le sel de baryum cristallise difficilement ; celui de magnésium paraît être incristallisable.

Le sel d'argent s'obtient par précipitation du sel ammonique par le nitrate d'argent ; il se dissout dans l'eau tiède et cristallise par le refroidissement. Il renferme $C^4H^4AgAz^5O^5 + H^2O$ ; sa dissolution ammoniacale dépose de l'argent métallique à la lumière. Neutralisé par le carbonate d'argent, l'acide allanique donne un sel gélatineux. L'acide allanique précipite le sous-acétate de plomb ; le précipité qui se forme d'abord est un sel basique. Séché à 100° il renferme $(C^4H^4Az^5O^5)^2Pb,Pb^3H^2O^2$. Lorsqu'on le décompose par l'hydrogène sulfuré et qu'on évapore à froid, on obtient de l'acide allanique, mais à chaud il se forme d'autres produits.

Le précipité qui se forme par un excès de sous-acétate de plomb renferme $2(C^4H^4Az^5O^5)^2Pb,5PbH^2O^2$.

Pour obtenir un sel de plomb neutre, l'auteur a ajouté peu à peu de l'acétate de plomb à de l'acide parabanique délayé dans un peu d'eau. Il se forme après quelque temps des masses mamelonnées du sel neutre. Séché à 130°, il possède la formule $(C^4H^4Az^5O^5)^2Pb + H^2O$.

L'acide allanique est isomérique avec le nitrate d'allantoïne et avec l'acide stryphnique de M. Gibbs. Il pourrait être de l'allantoïne nitrée, mais comme il n'est pas réduit par l'hydrogène sulfuré et que ses sels ne détonent pas, cette supposition n'est guère plausible.

*Acide allanturique.* Lorsqu'on expose dans une atmosphère sèche l'eau mère de l'acide allanique, provenant de l'action de l'acide nitrique ordinaire sur l'allantoïne, elle laisse déposer encore quelques cristaux de cet acide en même temps que du nitrate d'urée. On sépare de temps en temps ces cristaux, et lorsque tout dépôt a cessé et qu'il ne se dégage plus de gaz (ce qui demande quelques mois), on dissout la masse dans l'eau et on soumet la solution à une précipitation fractionnée par le sous-acétate de plomb. Les premiers précipités sont encore très-riches en acide allanique. Un des derniers, séché à 100°, a donné C = 10,6 ; H = 1,1 ; Az = 10,9 ; Pb = 57,1.

L'acide se rapproche donc de l'acide allanturique de Pelouze, et est peut-être identique avec lui. L'auteur établit la formule $C^7H^{10}Az^6O^6$ pour son acide, qu'il appelle aussi acide allanturique, et explique sa formation par l'équation :

$$2(C^4H^6Az^4O^3) + H^2O = COAz^2H^4 + C^7H^{10}Az^6O^6.$$

En faisant agir l'acide chlorhydrique sur l'allantoïne, l'auteur a obtenu le même acide, mais pas d'acide allanique.

Digitized by Google

*Combinaison potassique de l'allantoïne* $C^4H^5KAz^4O^3$. Pour la préparer, on délaye l'allantoïne dans l'eau, on ajoute de la potasse jusqu'à ce qu'elle soit dissoute, et ensuite de l'alcool. La solution abandonnée sous une cloche à côté de la chaux dépose des cristaux qui, recristallisés dans l'alcool faible, se présentent sous la forme d'une masse soyeuse. Ce composé se dissout dans l'eau ; sa solution est alcaline et est décomposée par l'acide acétique avec dépôt d'allantoïne.

*Acide allantoïque.* Lorsqu'on dissout l'allantoïne dans un excès de potasse et qu'on abandonne la liqueur pendant quelques jours, l'acide acétique ne précipite plus d'allantoïne dans la solution. Mais en ajoutant de l'alcool au liquide acidulé par l'acide acétique, et en l'exposant dans une atmosphère sèche, on obtient des croûtes cristallines dures. Recristallisé, ce corps est neutre et renferme $C^6H^7KAz^4O^4$ ; à 100° il ne perd pas de son poids. L'eau mère de ce produit ne renferme ni urée, ni acide oxalique, et l'on en obtient presque la quantité théorique. Ce corps est le sel de potassium de *l'acide allantoïque*, qui ne diffère de l'allantoïne que par $H^2O$. Le sel de calcium est très-soluble dans l'eau ; l'alcool précipite de la solution une masse pâteuse. Les sels d'argent et de plomb sont cristallins. — L'acide allantoïque possède les mêmes propriétés que l'acide hydantoïque, mais en diffère par sa composition.

En oxydant l'allantoïne en solution potassique par le prussiate rouge de potassium, l'auteur a obtenu en petite quantité un sel gélatineux très-soluble dans l'eau ; l'acide acétique précipitait de cette solution un sel acide. Ce sel n'a pu être étudié parce qu'il se forme en trop petite quantité ; il est peut-être identique avec le lantanurate de potassium de M. Schlieper.

**Synthèse de l'acide oxalurique**, par **M. L. HENRY** (1).

Le chlorure d'oxéthyloxalyle $C^2O^2\begin{matrix}Cl\\OC^2H^5\end{matrix}$ réagit énergiquement sur l'urée, sans qu'il se dégage d'acide chlorhydrique, celui-ci restant uni à une partie de l'urée, dont il faut en conséquence employer un excès pour décomposer tout le chlorure. On obtient une masse cristalline à laquelle l'eau ou l'alcool enlève l'urée en excès, tandis qu'il reste une portion insoluble à froid, qui cristallise dans l'eau bouillante et qui constitue l'*oxalurate d'éthyle* :

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 644 (1871), n° 12.

Digitized by Google

$$C^2O^2\begin{Bmatrix}Cl\\OC^2H^5\end{Bmatrix} + CO\begin{Bmatrix}AzH^2\\AzH^2\end{Bmatrix} = \begin{matrix}CO - H^2Az\\C^2O^2.C^2H^5O\end{matrix}\Big\}HAz + HCl.$$

L'oxalurate d'éthyle cristallise en aiguilles blanches et soyeuses; l'alcool bouillant le laisse déposer à l'état d'une poudre cristalline. Il est peu soluble dans l'eau froide et dans l'alcool, à peu près insoluble dans l'éther. Les acides et les alcalis le dissolvent facilement. Chauffé à 160-170°, il fond et se décompose en donnant de l'oxaméthane ou ses produits de décomposition, et un résidu formé d'acide cyanurique.

$$\begin{matrix}CO - H^2Az\\C^2O^2.C^2H^5O\end{matrix}\Big\}HAz = C^2O^2\begin{Bmatrix}H^2Az\\C^2H^5O\end{Bmatrix} + COHAz.$$

L'eau bouillante le décompose et les eaux mères d'où il cristallise sont acides.

L'auteur a tenté en vain d'obtenir l'acide oxalurique en chauffant de l'oxaméthane avec de l'urée à 150°.

Si l'acide parabanique est le nitrile de l'acide oxalurique, on doit pouvoir l'obtenir par l'action du chlorure oxéthyloxalique sur la cyanamide.

**Sur le sulfoforme et le cyanoforme, par M. Fr. PFANKUCH (1).**

L'auteur a fait agir en tubes scellés du soufre sur l'iodoforme à une température inférieure au point de fusion du soufre. Le produit traité par de l'eau bouillante additionnée d'un peu de soude, puis par l'éther pour enlever l'excès d'iodoforme, fournit une masse jaunâtre soluble dans le sulfure de carbone et s'en déposant en beaux cristaux. Ceux-ci ont pour composition $C^2H^2S^3$.

En chauffant de l'iodoforme avec du cyanure de mercure, en tubes scellés, l'auteur a obtenu un corps qui représente une combinaison de cyanoforme et d'iodure de mercure $[CH(CAz)^3]^2[HgI^2]^3$. Ce corps cristallise en belles aiguilles d'un aspect soyeux, jaunissant à la lumière. L'eau lui enlève de l'iodure de mercure.

**Sur la nitration du chloroforme, par M. J. MILLS (2).**

On chauffe pendant 120 heures, vers 100°, 7 vol. de chloroforme avec 16 vol. d'acide nitrique chargé de vapeurs nitreuses, en inclinant les tubes à 30°. Le produit lavé à l'eau et séché est rectifié. Il passe d'abord du chloroforme, puis une petite quantité d'un liquide dense

(1) *Journal für praktische Chemie*, nouv. sér., t. IV, p. 38 (1871), n° 11.
(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLX, p. 117. Octobre 1871.

Digitized by Google

et incolore, qui est de la chloropicrine $CCl^3AzO^2$. Elle bout à 110°,5.

L'acide nitrique exempt de vapeurs nitreuses donne à peine des traces de chloropicrine.

### Produits de l'électrolyse de l'acétate de potasse, par MM. Th. KEMPF et H. KOLBE (1).

M. Kolbe a fait voir, il y a 25 ans, que l'électrolyse d'une solution concentrée d'acétate de potasse donne, comme produits principaux, du méthyle et de l'acide carbonique, et en outre, une petite quantité d'un gaz qu'il a envisagé comme de l'oxyde de méthyle.

L'expérience a été répétée. Les gaz, se dégageant au pôle positif, furent dirigés, après dessiccation, dans un tube bien refroidi et de là dans de la potasse, puis dans de l'acide sulfurique. Les produits condensés sont un mélange d'acétate, de formiate et de carbonate de méthyle. Le méthyle est en outre mélangé d'éthylène qui peut résulter d'une oxydation : $CH^3.CH^3 + O = CH^3.H.C + H^2O$, et qui a été transformé en bromure. Enfin, l'acide sulfurique renfermait un acide que les auteurs pensent être l'acide iséthionique.

### Sur la bétaïne phosphorée, par M. Arth.-H. MEYER (2).

Dans le cours de ses recherches sur les bases phosphorées, M. Hofmann a obtenu, par l'action de l'acide monochloracétique sur la triéthylphosphine, le chlorure d'une base renfermant $(C^2H^5)^3(C^2H^3O^2)PCl$. Ce chlorure donnait par l'oxyde d'argent, non le dérivé hydroxylé, mais un corps en dérivant par élimination de HCl :

$$(C^2H^5)^3(C^2H^2O^2)P = C^2H^2(C^2H^5)^3PO^2,$$

qui représente le glycocolle phosphoré triéthylique. M. Hofmann a obtenu de même, en partant de la triéthylamine, le glycocolle triéthylique. La combinaison méthylique correspondante (oxynévrine) s'obtient comme on sait par oxydation de la choline, et est identique avec la bétaïne de M. Scheibler. Pour compléter l'histoire de ces corps, l'auteur a cherché à préparer la phosphocholine, en partant de la triméthylphosphine. Celle-ci a été préparée par l'action de l'iodure de phosphonium sur l'alcool méthylique, d'après le nouveau procédé de M. Hofmann.

(1) *Journal für praktische Chemie*, nouv. sér., t. IV, p. 46 (1871), n° 11.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 734 (1871), n° 13.

Digitized by Google

*Action de l'acide chloracétique sur la triméthylphosphine.* Si l'on Chauffe un mélange de ces deux corps à 100° pendant cinq à six heures, on obtient une masse déliquescente parsemée de cristaux. Le produit brut fut dissous dans l'eau et additionné de chlorure de platine, qui donna un précipité cristallin jaune-orange; ce dernier fut purifié par cristallisation dans l'eau bouillante; celle-ci l'abandonna en cristaux rhomboïdaux ayant pour composition $2[C^2H^2(CH^3)^3PO^2,HCl],PtCl^4$.

On obtient le chlorure de la base en décomposant ce chloroplatinate par $H^2S$ et concentrant dans le vide; il forme une masse cristalline déliquescente. Le chloraurate cristallise en longues aiguilles jaunes.

La base libre, obtenue en transformant le chlorure en sulfate et traitant ce dernier par la baryte, puis évaporant la solution dans le vide, forme une belle masse cristalline radiée.

L'*iodure* $C^2H^2(CH^3)^3PO^2,HI$ cristallise en lamelles solubles dans l'eau.

L'*azotate* est soluble et cristallisable.

### Sur les produits de la distillation de l'alcool brut, par M. A. KEKULÉ (1).

M. Weinzierl a isolé les produits les plus volatils de l'alcool brut (Vorlauf) et a obtenu quelques corps dont MM. Kraemer et Pinner ne font pas mention dans leur mémoire sur les produits de distillation de l'alcool brut (2). Ces substances ont été remises à l'auteur, qui les a étudiées. Il a trouvé à côté de l'aldéhyde, de la métaldéhyde et de la paraldéhyde. Le produit passant de 40 à 50° montrait à la distillation les mêmes phénomènes que l'aldéhyde mélangée d'un peu d'acide chlorhydrique, d'oxychlorure de carbone, etc. Il paraît donc exister dans ce produit un corps volatil agissant sur l'aldéhyde comme le fait l'acide chlorhydrique; ce corps paraît se décomposer après quelque temps. C'est peut-être un composé oxygéné de l'azote, résultant de la fermentation nitreuse.

L'auteur suppose que l'acétal trouvé par MM. Kraemer et Pinner dans l'alcool brut n'était autre chose que de la paraldéhyde. Il croit que l'aldéhyde contenue dans l'alcool brut ne se forme pas dans les filtres remplis de charbon, mais qu'elle se produit déjà dans la fermentation par l'action de l'acide nitrique, contenu dans les mélasses, sur l'alcool.

(1) *Deustche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 718 (1871), n° 13.

(2) *Bulletin de la Société chimique* [2], t. XIII, p. 341, et t. XIV, p. 232.



Digitized by Google

### Sur le même sujet, par MM. G. KRAEMER et A. PINNER (1).

Les auteurs rejettent la supposition de M. Kekulé et maintiennent le fait de la présence de l'acétal dans les parties les plus volatiles de l'alcool brut. Ce fait s'explique facilement. Les auteurs ont constaté que l'alcool et l'aldéhyde se combinent à froid au bout de quelques mois et donnent de l'acétal. Les portions les plus volatiles de l'alcool brut, lorsqu'elles viennent d'être obtenues, ne renferment pas d'acétal, mais ce corps s'y trouve toujours au bout de quelques mois.

Les auteurs maintiennent aussi l'explication qu'ils ont donnée pour la présence de l'aldéhyde dans l'alcool brut. Les produits étudiés provenaient de l'alcool de pommes de terre; ces dernières renfermant très-peu de nitrates, l'aldéhyde ne peut pas s'être formée par l'oxydation de l'alcool sous l'influence de l'acide nitrique. L'oxydation de l'alcool en présence de l'air et du charbon de bois n'a d'ailleurs rien d'invraisemblable.

### Sur les modifications polymères de l'aldéhyde, par MM. A. KEKULÉ et Th. ZINCKE (2).

Les anciennes indications sur les polymères de l'aldéhyde diffèrent tellement, qu'on a été obligé d'en admettre cinq modifications : 1° un polymère liquide bouillant à 81° (Liebig); 2° l'élaldéhyde, fusible à 2°, bouillant à 94° (Fehling); 3° la paraldéhyde, bouillant à 125° (Weidenbusch); 4° la métaldéhyde (Liebig); 5° l'acraldéhyde (Bauer).

Des recherches plus récentes de MM. Geuther et Cartmel et de M. Lieben faisaient supposer l'identité des substances décrites par Fehling et Weidenbusch. La cinquième modification est, d'après les recherches récentes de M. Kekulé, de l'aldéhyde crotonique $C^4H^6O$. Les auteurs, d'après leurs expériences, n'admettent que deux polymères de l'aldéhyde : la paraldéhyde et la métaldéhyde.

L'aldéhyde pure ne subit aucune altération, par le froid, par la chaleur ou par le temps; ce n'est qu'en présence de certaines substances qu'elle se polymérise; il se forme presque toujours les deux modifications. La métaldéhyde prend naissance surtout à froid, la paraldéhyde à une température élevée.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 787 (1871), n° 14.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. III, p. 468, n° 9 (1870). — La publication de cet extrait et du suivant a été retardée par des circonstances accidentelles.

Digitized by Google

*Paraldéhyde.* Les auteurs ont déjà indiqué, dans leur mémoire sur le chloracétène, qu'un grand nombre de substances

$$(COCl^2, HCl, SO^2, SH^2O^4)$$

transforment l'aldéhyde en paraldéhyde ; le chlorure de zinc agit comme l'acide chlorhydrique ; le chlorure de calcium, l'acétate de potassium, l'acide acétique ne fournissent pas de paraldéhyde. Cette polymérisation est assez complète, mais la purification de la paraldéhyde ne peut se faire par la distillation seule, parce qu'une partie se change par réaction inverse en aldéhyde. Il faut laver le produit avec de l'eau, et distiller la couche surnageante, ou bien faire cristalliser la paraldéhyde par le froid, la séparer et la fractionner.

La paraldéhyde fond à 10°,5 et bout à 128° ; de petites quantités d'eau ou d'aldéhyde changent ces propriétés : l'eau en abaisse notablement le point de fusion, l'aldéhyde le point d'ébullition. Densité à 15° = 0,998. Elle est moins soluble dans l'eau à chaud qu'à froid ; une solution saturée à froid en dépose environ la moitié lorsqu'on la chauffe. Les auteurs ont confirmé les indications sur la densité de vapeur de la paraldéhyde, sur sa transformation en aldéhyde sous l'influence de $SH^2O^4$, $ZnCl^2$,$COCl^2$, etc., sur l'action du perchlorure de phosphore et de l'acide chlorhydrique.

*Métaldéhyde.* Elle se forme toutes les fois que l'aldéhyde, mise en contact avec HCl, $COCl^2$, $SO^2$, $CaCl^2$, $ZnCl^2$, etc., est exposée pendant quelque temps à une température au-dessous de 0° ; mais ce n'est jamais qu'une petite quantité d'aldéhyde qui subit cette transformation, et la métaldéhyde, une fois formée, peut disparaître de nouveau par une élévation de température. Elle se dépose en fines aiguilles blanches ; en employant le chlorure de calcium, on obtient des prismes plus grands et transparents. La métaldéhyde est insoluble dans l'eau ; l'alcool, l'éther, le chloroforme, la benzine et le sulfure de carbone la dissolvent à froid en petite quantité, plus facilement à chaud. Ces dissolutions déposent par le refroidissement des aiguilles fines et longues. Lorsqu'on chauffe la métaldéhyde subitement, elle se sublime en flocons formés de fines aiguilles. Vers 112-115°, cette sublimation est encore très-sensible ; elle a même lieu, mais lentement, à 100°. Une partie de la métaldéhyde se change toujours en aldéhyde. En vase clos, vers 112 à 115°, cette transformation est complète au bout de quelques heures. Ces propriétés rendent impossible la détermination de la densité de vapeur de la métaldéhyde.

Distillée avec un peu d'acide sulfurique, elle donne de l'aldéhyde ;

Digitized by Google

sous l'influence de l'oxychlorure de carbone ou de l'acide chlorhydrique, elle fournit un mélange d'aldéhyde et de paraldéhyde. Le perchlorure de phosphore la transforme en chlorure d'éthylidène.

**Sur les produits de réduction de l'éther silicique et sur quelques-uns de leurs dérivés, par M. A. LADENBURG (1).**

MM. Friedel et Ladenburg ont fait connaître, il y a quelques années, l'éther silico-propionique, obtenu par l'action du zinc-éthyle et du sodium sur la chlorhydrine $Si(OC^2H^5)^3Cl$; ils ont obtenu en même temps une matière plus riche en carbone et en hydrogène, probablement $Si(C^2H^5)^2(OC^2H^5)^2$, résultant d'une réduction de l'éther silico-propionique $SiC^2H^5(OC^2H^5)^3$. C'est dans le but de vérifier cette supposition et d'obtenir les dérivés de réduction $Si(C^2H^5)^2(OC^2H^5)^2$ et $Si(C^2H^5)^3OC^2H^5$, que l'auteur a soumis l'éther silicique à l'action du zinc-éthyle et du sodium.

La réaction s'établit facilement à chaud, avec dégagement de gaz. Après plusieurs heures le produit est distillé. Sa composition et ses propriétés sont différentes, suivant la quantité de zinc-éthyle entrée en réaction. Pour obtenir un produit constant, il faut employer molécules égales de zinc-éthyle et d'éther silicique, et traiter une seconde fois le produit de la même manière.

Le premier produit de réduction est l'éther silico-propionique, donnant de l'acide silico-propionique par l'action de la potasse.

Le second produit, qui s'obtient plus difficilement, est $Si(C^2H^5)^2(OC^2H^5)^2$. Il bout à 155°,5; sa densité de vapeur, prise par la méthode de M. Hofmann, a été trouvée égale à 179,0 (densité théorique = 176,0). Densité du liquide à 0° = 0,8752. L'auteur donne à ce produit le nom d'*éther silico-diéthylacétonique* (silicium-diæthylketonæther). Il est inaltérable à l'air, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther. Il se distingue de l'éther silico-propionique en ce qu'il n'est pas attaqué par $AzH^3$ et qu'il ne donne pas d'acide silico-propionique par l'action de l'acide sulfurique ; en outre, la potasse bouillante ne l'attaque que très-lentement, en donnant de l'acide silico-propionique.

Ce nouvel éther, traité par les chlorures d'acides (acétique ou benzoïque), échange ses groupes ($OC^2H^5$) contre du chlore :

$$Si(C^2H^5)^2(OC^2H^5)^2 + 2C^7H^5O.Cl = Si(C^2H^5)^2Cl^2 + 2C^7H^5O.OC^2H^5.$$

La réaction a lieu à 200° et, suivant la proportion de chlorure employé, on obtient $Si(C^2H^5)^2C^2H^3OCl$ ou $Si(C^2H^5)^2Cl^2$. La première com-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 726 (1871), n° 13.

Digitized by Google

binaison bout à 148°, et la seconde, ou chlorure de silicium-diéthyle, à 129°. Ces deux produits sont des liquides fumant à l'air, brûlant avec une flamme verdâtre, avec un résidu de silice. L'eau et l'alcool les décomposent. Chauffés avec un mélange d'acide et d'anhydride acétiques, ils échangent leur chlore contre de l'oxacétyle ; ces produits n'ont pas encore été étudiés.

Le produit de décomposition par l'eau est un sirop épais, inodore, ne se concrétant pas à — 15° et bouillant bien au delà du point d'ébullition du mercure. Son analyse conduit approximativement à la formule $Si(C^2H^5)^2O$ ; le même corps paraît se produire, en même temps que l'iodure d'éthyle, par l'action de IH concentré sur $Si(C^2H^5)^2(OC^2H^5)^2$. Il doit être identique avec celui que MM. Friedel et Crafts ont obtenu par l'oxydation du silicium-éthyle. L'auteur le nomme *silico-diéthylacétone*, quoiqu'il ne présente qu'une seule des réactions des acétones : l'oxydation sous l'influence des alcalis, qui donne naissance à de l'acide silico-propionique, en même temps qu'à un acide volatil. Cette réaction peut se représenter par l'équation :

$$Si(C^2H^5)^2O + O^3 = SiC^2H^5O^2H + C^2H^4O^2,$$

qui rend aussi compte de la production d'acide silico-propionique par l'action de la potasse sur $Si(C^2H^5)^2(OC^2H^5)^2$.

En continuant l'action réductrice du sodium en présence du zinc-éthyle, on obtient, quoique difficilement, l'*éther silico-heptylique* $Si(C^2H^5)^3OC^2H^5$ bouillant à 153°. Densité de vapeur = 161,1 (densité théorique = 160). Densité de liquide à 0° = 0,8414. Il se distingue du silicium-éthyle par l'action de IH et de $H^2SO^4$. Ces réactifs n'attaquent pas ce dernier, tandis que l'éther silico-heptylique est dissous par l'acide sulfurique et attaqué par IH suivant l'équation

$$2Si(C^2H^5)^3OC^2H^5 + 2IH = [Si(C^2H^5)^3]^2O + 2C^2H^5I + H^2O.$$

L'oxyde de silicium-triéthyle, déjà obtenu par MM. Friedel et Crafts, puis par MM. Friedel et Ladenburg, se prépare ainsi facilement. Il bout à 224-229°. Densité à 0° = 0,8831.

L'auteur termine en appelant l'attention sur les régularités des propriétés physiques que présentent les différents termes de la série des dérivés éthyliques du silicium:

| | | Point d'ébullition. | Densité à 0°. |
|---|---|---|---|
| Ether orthosilicique | $Si(C^2H^5)^4O^4$ | 166°,5 | 0.9676 |
| Ether silicopropionique | $Si(C^2H^5)^4O^3$ | 158°,5 | 0.9207 |
| Ether silicodiéthylacétonique | $Si(C^2H^5)^4O^2$ | 155°,5 | 0.8752 |
| Ether silicoheptylique | $Si(C^2H^5)^4O$ | 153° | 0.8414 |
| Silicium-éthyle | $Si(C^2H^5)^4$ | 152°,5 | 0.7657 |

Digitized by Google

### Préparation des bases éthyléniques en grand, par M. A. W. HOFMANN (1).

La fabrication du chloral donne naissance à de grandes quantités de chlorure d'éthyle, que l'auteur a déjà utilisé pour la préparation en grand des bases éthyliques. Il se produit en outre des quantités notables de chlorure d'éthylène et de chlorure d'éthylidène. L'auteur a eu à sa disposition 30 kilog. de ces produits secondaires, bouillant de 70 à 100° et provenant de la fabrique de M. Schering. Ces produits furent chauffés pendant six à huit heures à 110°, avec un excès d'ammoniaque alcoolique. On obtint ainsi un liquide brun qui fut distillé, après filtration du sel ammoniac, pour en chasser l'alcool et les chlorures non attaqués. Le résidu fournit de petites aiguilles qui furent soumises à des recristallisations dans l'eau, et qui constituent le chlorhydrate d'éthylène-diamine $(C^2H^4)H^4Az^2,2HCl$. En grand, ce sel cristallise en aiguilles de 10 à 15 centimètres de long. Les dernières eaux mères de ce sel fournissent les chlorhydrates des bases supérieures de l'éthylène.

### Action de l'iodure d'éthylène sur l'acétylénure de cuivre, par MM. E. CARSTANJEN et A. SCHERTEL (2).

Cette action a été tentée dans l'intention d'arriver à un isomère de la benzine :

$$C^2H^4I^2 + C^4H^2Cu = CuI^2 + C^6H^6.$$

Les deux corps furent chauffés, en présence d'éther, dans des tubes scellés, à 85-95°, température de décomposition de $C^2H^4I^2$. Après cinq à six heures, la couleur de l'acétylénure de cuivre a disparu, et les tubes renferment de l'iodure de cuivre et un liquide limpide. A l'ouverture des tubes, il s'échappe un gaz combustible. Après l'évaporation de l'éther, il reste de beaux prismes groupés concentriquement; ce corps se volatilise sans se décomposer et sans fondre. Il renferme de l'iode. Chauffé avec de la chaux, il répand une odeur très-prononcée, différente de celle de l'acétylène.

### Sur le chlorure d'éthyle monochloré, par M. W. WOLTERS (3).

Dans l'intention de comparer les dérivés chlorés du chlorure d'éthyle à ceux du chlorure d'éthylène, l'auteur a fait agir le chlore sur le

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 666 (1871), n° 12.
(2) *Journal für praktische Chemie*, nouv. sér., t. IV, p 47 (1871), n° 11.
(3) *Journal für praktische Chemie*, nouv. sér., t. IV, p. 57 (1871), n° 12.

Digitized by Google

chlorure d'éthyle. Les portions du produit distillant d'abord à 95-108° se partagèrent par la distillation en produits passant plus haut et plus bas, mais elles ne donnèrent pas de chlorure d'éthylidène pur. Celui-ci fut obtenu bouillant à 64°, lorsqu'on traita le produit impur par du mercure, qui, d'après l'auteur, décompose le chlorure d'éthyle. Traité par l'oxyde d'argent, il donne de l'acétate d'argent; la potasse produit une réaction analogue, et dans ce dernier cas, l'oxygène de l'air intervient probablement pour oxyder l'aldéhyde primitivement formée.

L'auteur a obtenu avec ce chlorure et l'acétate de plomb des éthers dont l'un est cristallisable; il n'a pas encore recherché si ces éthers retiennent du chlore.

**Recherches sur l'éther bichloré, par M. ABELJANZ (1).**

L'auteur, continuant ses recherches sur l'éther bichloré (2), a fait agir sur ce corps la potasse en solution très-concentrée. La réaction est très-énergique, le mélange entre en ébullition et brunit. Lorsqu'on distille la masse, il passe au-dessous de 100° un liquide limpide; à une température plus élevée, le produit distillé se sépare en deux couches: une huile lourde recouverte par de l'eau. L'huile passe principalement entre 150 et 175° et se scinde, par une série de distillations fractionnées, en deux corps : l'un, $C^4H^9ClO^2$, passe de 151 à 155°, et l'autre distille entre 163 et 165° ; ce dernier renferme $C^8H^{16}Cl^2O^3$.

Le premier est l'*alcoolate de monochloraldéhyde* ou l'*éther oxychloré* β, isomérique avec l'alcoolate de monochloraldéhyde de M. Jacobsen, bouillant de 95 à 96°.

Le corps $C^8H^{16}Cl^2O^3$ est identique avec le corps décrit par M. Jacobsen, qui se forme par la condensation avec élimination d'eau, de deux molécules d'alcoolate de monochloraldéhyde :

$$\left[CH^2Cl.CH\begin{cases}OC^2H^5\\OH\end{cases}\right] = H^2O + \begin{matrix}CH^2Cl.CH.OC^2H^5\\ \diagdown\!\!\diagup O\\ CH^2Cl.CH.OC^2H^5\end{matrix}$$

Le produit passant avant 100°, qui a été mentionné plus haut, possède une odeur aldéhydique; mais l'auteur n'a pu isoler l'alcoolate de monochloraldéhyde ou l'*éther oxychloré* α de M. Jacobsen. Il renferme principalement de l'alcool et une petite quantité du corps $C^8H^{16}Cl^2O^3$.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 623 (1871), n° 11.
(2) Voir : *Bulletin de la Société chimique* [2], t. XV, p. 74, et t. XV, p. 213.

Digitized by Google

En décomposant l'éther bichloré par l'eau, il a obtenu une petite quantité d'alcoolate de monochloraldéhyde, mais cette proportion diminuait à chaque distillation. Ce corps se transforme donc dans ces circonstances en $C^8H^{16}Cl^2O^3$.

L'action de la potasse sur l'éther bichloré ne donne pas lieu à la formation d'acide acétique, comme M. Lieben l'avait indiqué, car l'auteur n'a jamais pu trouver (même en opérant sur 600 grammes d'éther bichloré) un acide dans le résidu solide de la distillation. Ce résidu contient du chlorure et du glycolate de potassium, et des matières visqueuses brunes.

D'après ces résultats, la décomposition de l'éther bichloré sous l'influence de la potasse peut être exprimée par l'équation :

$$CH^2.Cl.CHCl.O.C^2H^5 + KOH = KCl + CH^2Cl.CH\begin{cases}OH\\O.C^2H^5.\end{cases}$$

L'éther oxychloré $\alpha$, formé en premier lieu, se décompose en partie en alcool et en aldéhyde chlorée, et cette dernière à son tour produit, sous l'influence de la potasse, de l'acide glycolique et des matières résineuses. La plus grande partie de l'alcoolate d'aldéhyde chlorée se condense et donne ainsi le corps $C^8H^{16}Cl^2O^3$. Enfin, une petite quantité du produit de la réaction primitive reste non altérée et se trouve dans le liquide passant au-dessous de 100°.

Quant à l'éther oxychloré $\beta$, il est le produit d'une autre réaction, qui a lieu en même temps que la première :

$$CH^2Cl.CHCl.O.C^2H^5 + KOH = KCl + CH^2(OH).CHCl.O.C^2H^5$$

**Sur les sulfures d'éthyle, par M. M. MUELLER (1).**

Le soufre se comporte très-différemment avec les divers sulfures d'éthyle. Si l'on chauffe un atome de soufre avec deux molécules de mercaptan, à 150°, il se forme du bisulfure d'éthyle et de l'hydrogène sulfuré :

$$2C^2H^5.HS + S = (C^2H^5)^2S^2 + H^2S.$$

Le monosulfure d'éthyle n'est pas modifié par le soufre.

Le bisulfure donne une huile jaunâtre s'altérant par la distillation. Cependant, avec la vapeur d'eau, cette distillation peut s'opérer. Ce composé est du trisulfure d'éthyle, encore peu connu. Pour l'obtenir pur, l'auteur distille un mélange de foie de soufre et de sulfovinate de potasse ; le produit distillé, qui est un mélange de bisulfure et de tri-

(1) *Journal für praktische Chemie*, nouv. sér., t. IV, p. 39 (1871), n° 11.

Digitized by Google

sulfure d'éthyle, est ensuite chauffé à 150° avec du soufre dans des tubes scellés. Enfin, le produit est distillé dans un courant de vapeur d'eau ou, mieux encore, avec de l'alcool.

Le mercure métallique agité avec le trisulfure d'éthyle lui enlève lentement un atome de soufre; on arrive plus rapidement à ce résultat par l'action du cuivre en tournures, à 150°. Il en est de même de la potasse aqueuse; la potasse alcoolique paraît agir différemment. Lorsqu'on le met en suspension dans l'eau et qu'on ajoute de l'acide azotique fumant, le tiers du soufre est oxydé à l'état d'acide sulfurique; en même temps il se forme de l'acide éthylsulfonique, qu'on peut préparer ainsi facilement en oxydant le produit brut de la distillation du sulfovinate avec du foie de soufre. L'oxyde d'argent enlève de même un atome de soufre et transforme le reste de la molécule en acide éthylsulfonique.

Chauffé avec du cyanure de potassium, il donne du sulfocyanate de potassium et du bisulfure d'éthyle.

Le mercaptan n'agit pas à 150° sur le trisulfure d'éthyle; il aurait pu se former du bisulfure et de l'acide sulfhydrique.

### Nouveaux dérivés du chlorure de carbone, par MM. K. HOCH et H. KOLBE (1).

Les auteurs ont tenté vainement d'obtenir la combinaison amidée correspondante au dinitrochlorure de carbone $C^2Cl^4(AzO^2)^2$ (2).

Lorsqu'on ajoute du dinitrochlorure de carbone à une solution alcoolique concentrée de potasse, il se produit une vive réaction et le liquide se colore en rouge. Pour diminuer l'intensité de la réaction, la potasse alcoolique fut additionnée d'un peu d'eau et maintenue froide; le dinitrochlorure se dissout alors, et lorsqu'on évapore en bain-marie la liqueur alcaline, on obtient une masse cristalline formée de chlorure de potassium et de longs cristaux prismatiques. Ceux-ci purifiés par plusieurs cristallisations donnèrent à l'analyse (dosage de K et de Az) des nombres conduisant à la formule $\begin{matrix}CCl^3\\(AzO^2)^2\end{matrix}\}COK$, qu'on peut envisager comme représentant le sel potassique d'un acide trichloracétique dans lequel un atome d'oxygène est remplacé par $(AzO^2)^2$, soit $CCl^3.C(AzO^2)^2OH$; ou la combinaison potassique de l'alcool trichloronitroéthylique $\begin{matrix}CCl^3\\(AzO^2)^2\end{matrix}\}COH$.

(1) *Journal für praktische Chemie*, nouv. sér., t. IV, p. 60 (1871), n° 12.
(2) *Bulletin de la Société chimique*, t. XIII, p. 53.

Digitized by Google

Cette combinaison est formée d'après l'équation :

$$\left.\begin{matrix}CCl^3\\Cl\\AzO^2\\AzO^2\end{matrix}\right\}C + 2(C^2H^5.KO) + H^2O = \left.\begin{matrix}CCl^3\\AzO^2\\AzO^2\end{matrix}\right\}COK + KCl + 2(C^2H^5.HO).$$

Le chlorure de carbone lui-même, traité par la potasse alcoolique, donne également du chlorure de potassium et un sel potassique cristallisé en aiguilles, renfermant peut-être $\left.\begin{matrix}CCl^3\\Cl^2\end{matrix}\right\}COK$.

### Sur le tétrabromure de carbone, par MM. Th. BOLAS et Ch.-E. GROVES (1).

*Action du brome sur le sulfure de carbone.* — Les auteurs ont annoncé que le brome n'agit pas sur le sulfure de carbone. Cependant si, après avoir chauffé les deux corps pendant plusieurs heures vers 200°, on laisse évaporer lentement le mélange, au lieu de le distiller, il reste un peu de tétrabromure de carbone. Les auteurs ont montré l'influence favorable qu'exerce le tribromure d'antimoine sur cette formation. Les bromures de bismuth, d'arsenic, d'or, de platine, de cadmium, de zinc, peuvent remplacer le tribromure d'antimoine, mais l'agent le plus actif est le bromure d'iode. L'intervention du fer, de l'étain, du phosphore et du soufre ne produit que de petites quantités de $CBr^4$.

On chauffe par exemple pendant 60 heures, à 190°, une molécule $CS^2$ avec un poids atomique de bismuth et 9 de brome, puis on distille le produit après saturation par de la soude.

*Décomposition de la bromopicrine.*—Ce corps se décompose avec explosion lorsqu'on le chauffe au-dessus de 100°; pourtant, si on le chauffe lentement, il peut se décomposer tranquillement, en se colorant par du brome libre. Si l'on cesse alors de chauffer, la réaction continue et il distille un liquide rouge foncé, en même temps qu'il se dégage du bioxyde d'azote et de l'acide carbonique. Quand la réaction est terminée, on chauffe de nouveau pendant environ 40 heures, jusqu'à ce que le résidu se solidifie par l'addition d'eau. Le liquide qui reste dans le ballon renferme du brome et du tétrabromure de carbone, qu'on isole en neutralisant le brome par de la soude. Le rendement en $CBr^4$ est de 30 %.

Quant au liquide distillé, il passe presque entièrement à 56°,5 lorsqu'on le rectifie, et renferme 92,84 % de brome. Il donne avec l'eau

(1) *Journal of the Chemical Society*. Septembre 1871. — Voyez *Bulletin de la Société chimique*, t. XIV, p. 223.

Digitized by Google

une solution jaune qui renferme de l'acide bromhydrique et de l'acide azotique. Il a une odeur irritante et attaque rapidement le caoutchouc. Sa composition répond sensiblement à la formule $AzOBr^4$, qui exige 91,42 % de brome.

*Action du brome sur l'iodoforme.* — Serullas, puis M. Bouchardat, ont fait voir que le brome peut remplacer une partie de l'iode dans l'iodoforme, et donner $CBr^2IH$. Lorsqu'on mélange 6 p. de brome avec 1 p. d'iodoforme, le mélange s'échauffe et il se sépare de l'iode. En fermant alors le tube et le chauffant à 180° pendant 70 heures, on obtient du tétrabromure de carbone; à l'ouverture du tube, il se dégage de l'acide bromhydrique.

*Action du bromure d'iode et du brome sur le chloroforme.* — On chauffa à 150° du chloroforme avec 1 p. d'iode et 3 p. de brome; après trois heures on ouvrit les tubes pour donner issue aux gaz formés, puis on les scella de nouveau et l'on continua à chauffer. Le produit de la réaction distille de 95 à 200°; tout le chloroforme s'est donc transformé; les portions distillant aux températures les plus élevées fournissent des cristaux de tétrabromure de carbone; mais celui-ci paraît mélangé de $CBr^3Cl$.

Le tétrabromure de carbone bout à 189°,5, mais en perdant du brome; sous une pression de 50 millim. il bout à 101°,75, et sous une pression de 380 millim., à 160-161°. La lumière directe du soleil paraît l'altérer. Sa densité à 14° est égale à 3,42.

*Sulfobromure de carbone.* — Par l'action du brome sur le sulfure de carbone, en présence du bromure d'iode, on n'obtient pas immédiatement du tétrabomure de carbone. Si l'on enlève l'excès de brome et d'iode par de la soude très-étendue, sans que la solution devienne alcaline, il se sépare une huile jaunâtre distillant après dessiccation, de 150 à 165°, mais en se décomposant. Ce liquide paraît être un mélange de tétrabromure et de sulfobromure de carbone $CBr^2S$; ce dernier est décomposé par la soude en excès.

Lorsqu'on chauffe à 100° du sulfure de carbone avec du bromure d'iode et de l'eau, on n'obtient pas de tétrabromure de carbone; il se dégage de l'acide bromhydrique, mélangé peut-être d'oxybromure de carbone. Les auteurs pensent que ce dernier corps doit se produire par l'action de l'acide sulfurique sur le tétrabromure, de même que M. Schutzenberger a obtenu du phosgène par l'action de cet acide sur $CCl^4$.

Le tétrabromure de carbone réagit sur l'oxalate d'argent en donnant un dégagement de gaz et une substance d'une odeu irritante particu-

Digitized by Google

lière. Une expérience faite avec 6 grammes de mélange produisit une explosion des plus violentes.

L'aniline réagit plus facilement sur le tétrabromure que sur le tétrachlorure de carbone en produisant, comme celui-ci, de la triphénylguanidine. Le mélange chauffé à l'ébullition se colore en rouge; lorsque la réaction est terminée, il se prend en masse par le refroidissement. Le produit se dissout dans l'eau et donne la base libre par l'addition de potasse caustique. On sépare l'aniline en excès par distillation dans la vapeur d'eau.

L'ammoniaque alcoolique donne comme produit principal du bromoforme, et il se produit en outre du bromure d'ammonium et une petite quantité de guanidine ou carbotriamine. Le bromoforme est principalement dû à l'action de l'alcool qui, d'après une expérience directe, a lieu suivant l'équation

$$CBr^4 + C^2H^6O = CHBr^3 + HBr + C^2H^4O.$$

*Extraction du brome des résidus.* — Les auteurs remplacent le procédé habituel par le suivant. A la solution des bromures alcalins on ajoute des cristaux de bichromate de potasse, puis, peu à peu, de l'acide sulfurique en excès, étendu de son volume d'eau; puis l'on distille.

### Action du perchlorure de phosphore sur la dichloraldéhyde, par MM. E. PATERNO et G. PISATI (1).

La dichloraldéhyde fut préparée en distillant le dichloracétal avec de l'acide sulfurique. Le produit fut traité par l'anhydride phosphorique et distillé de nouveau; les portions distillant à 88-90° furent recueillies à part. La dichloraldéhyde, ainsi obtenue, fut traitée par le perchlorure de phosphore dans un ballon adapté à un réfrigérant ascendant. Le produit de la réaction, traité par l'eau, fut soumis à la distillation. Il passa avec la vapeur d'eau une huile qui, séchée sur du chlorure de calcium et rectifiée, distilla à 147°. Le résidu de la première distillation avec l'eau fournit encore une petite quantité d'un produit bouillant à 250°.

Le produit bouillant à 147° (pression de 760 millim.) renferme $C^2H^2Cl^4$ et est formé d'après l'équation

$$\left.\begin{matrix}CHCl^2\\CHO\end{matrix}\right\} + PCl^5 = \left.\begin{matrix}CHCl^2\\CHCl^2\end{matrix}\right\} + PCl^3O.$$

(1) *Gazetta chimica Italiana*, t. I (1871). — *Zeitschrift für Chemie*, t. VII, p. 385 (1871), n° 13.

Digitized by Google

C'est un liquide incolore, très-réfringent, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther; son odeur rappelle celle du chloroforme. Densité à 0° = 1,614; à 24°,3 = 1,578; à 100°,1 = 1,522. Le point d'ébullition est le même que celui du tétrachlorure d'acétylène, décrit par MM. Berthelot et Jungfleisch ; les auteurs en ont établi l'identité par l'action de la potasse alcoolique, qui dans les deux cas fournit $C^2HCl.Cl^2$ bouillant à 88°. Ces produits paraissent aussi, d'après les recherches de M. Geuther, identiques avec le chlorure d'éthyle trichloré.

Le produit $C^2HCl^3$ fut traité par un excès de perchlorure d'antimoine. Il s'établit une vive réaction, et le produit de la réaction, additionné d'eau, laisse séparer une huile bouillant à 158° et ayant pour composition $C^2HCl^5$; c'est le même corps qu'a obtenu M. Paterno, en traitant le chloral par $PCl^5$.

Le produit bouillant à 250°, $C^4H^4Cl^6O$, se forme surtout lorsque la dichloraldéhyde est saturée d'acide chlorhydrique.

### Préparation de l'iodure de méthylène, par M. J. BLJUDUCHO (1).

L'iodure de méthylène s'obtient, d'après Lieben, par l'action de l'acide iodhydrique sur le chloroforme. L'auteur a cherché quelles sont les meilleures conditions pour cette opération ; il a constaté que la quantité d'acide iodhydrique à employer est indiquée par l'équation

$$CHCl^3 + 4HI = CH^2I^2 + 3HCl + I^2.$$

### Sur un mode de préparation de l'acide trichloracétique et sur les trichloracétates, par M. A. CLERMONT (2).

L'hydrate de chloral, qu'on fabrique aujourd'hui dans l'industrie pour l'usage thérapeutique, est mis en digestion avec le triple de son poids d'acide nitrique fumant. Ce mélange, abandonné au soleil, donne naissance à un dégagement continu d'acide hypoazotique pendant trois à quatre jours. On introduit alors le liquide dans une cornue et l'on chauffe. Il distille d'abord à 123° de l'acide azotique à 4 équivalents d'eau ; puis la température s'élève graduellement et se fixe à 195°, où distille l'acide trichloracétique.

(1) *Zeitschrift für Chemie*, t. VII, p. 258 (1871), n° 9.
(2) *Comptes rendus*, t. LXXIII, p. 113, 501.

Digitized by Google

Cet acide cristallise à 44°,8 et il exige une température de 52°,13 pour repasser à l'état liquide.

480 grammes d'hydrate de chloral ont fourni 300 grammes d'acide.

*Trichloracétate de baryte.* — Ce sel se dépose en larges paillettes d'une solution de carbonate de baryte dans l'acide trichloracétique. Ces cristaux, séchés sur l'acide sulfurique, ont pour composition : $C^4Cl^3O^3,BaO + 6HO$.

*Trichloracétate de strontiane.* — Prismes déliés obtenus comme les cristaux précédents. Leur formule est $C^4Cl^3O^3,SrO + 6HO$.

*Trichloracétate de chaux.* — Aiguilles prismatiques cannelées, s'obtenant en dissolvant de la chaux pure dans l'acide étendu. Elles sont, comme les cristaux précédents, très-solubles dans l'eau. Leur formule est $C^4Cl^3O^3,CaO + 6HO$.

*Trichloracétate de soude.* — Il s'obtient en cristaux ressemblant à à ceux de l'acétate de soude, en ajoutant de l'acide trichloracétique à une solution de bicarbonate de soude jusqu'à ce que la liqueur ait une réaction acide. Leur formule est $C^4Cl^3O^3,NaO + 6HO$.

### Sur l'action de certains métaux sur l'iodure d'acétyle, par MM. J. WISLICENUS et PONOMAREFF (1).

Dans le but d'obtenir le diacétyle, M. Wislicenus a fait réagir l'argent en poudre fine sur l'iodure d'acétyle. La réaction est très-énergique et la chaleur dégagée suffit pour faire distiller un produit liquide. Le corps, débarrassé d'un peu d'iode par une redistillation sur de l'argent, passe entre 115 et 140°; il possède une odeur particulière très-piquante et ses vapeurs attaquent fortement les muqueuses. Par une série de distillations fractionnées, on parvient à le séparer en deux liquides; l'un, l'acide acétique, passant de 118 à 120°, et l'autre, l'anhydride acétique, passant de 138 à 140°. Les différents produits possèdent encore une odeur piquante, qui disparaît cependant peu à peu en même temps qu'il se dépose une matière charbonneuse.

Le cuivre en poudre réagit aussi sur l'iodure d'acétyle; l'action est beaucoup moins énergique, mais les produits sont les mêmes. M. Ponomareff a continué ces recherches en évitant, autant que possible, l'élévation de température, l'accès de l'humidité et de l'oxygène de l'air, mais sans obtenir de meilleurs résultats. Le produit volatil contenait toujours de l'acide et de l'anhydride acétiques avec des quantités variables, mais petites, d'un corps altérable, d'une odeur pi-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 525 (1871), n° 9.

Digitized by Google

quante. — Le produit non volatil renferme du métal, de l'iodure métallique, et une matière organique très-pauvre en oxygène et contenant, par rapport au charbon, moins d'hydrogène que l'iodure d'acétyle. Il paraît donc que le diacétyle formé en premier lieu se décompose avec élimination d'eau, et que cette eau, en réagissant sur une portion d'iodure d'acétyle non attaqué, produit de l'acide et de l'anhydride acétiques.

**Sur l'action du chlore sur l'aldéhyde et sur un nouveau chloral, par MM. G. KRAEMER et A. PINNER (1).**

Les auteurs ont fait passer un courant lent de chlore dans l'aldéhyde contenue dans un ballon et refroidie à l'aide d'un mélange réfrigérant. Le ballon était en communication avec un réfrigérant ascendant, et au bout se trouvait un appareil pour absorber les gaz formés. Dès le commencement de la réaction, une petite quantité de métaldéhyde se dépose, mais se dissout de nouveau quelque temps après. Le liquide se trouble ensuite et dégage de l'acide chlorhydrique. Après avoir fait passer le chlore pendant 24 heures, en chauffant le ballon peu à peu à 100°, on arrête l'opération. On trouve alors un liquide épais, coloré en brun et couvert ordinairement d'une petite quantité d'eau saturée d'acide chlorhydrique. Lorsqu'on commence à chauffer, il faut prendre les plus grandes précautions, pour empêcher une réaction trop violente, accompagnée très-souvent d'une carbonisation de la masse; il est surtout essentiel de ne pas chauffer trop tôt.

Le produit de la réaction commence à bouillir vers 90°, mais la majeure partie passe entre 160 et 180°; à 200° la distillation est terminée et il reste un résidu de charbon assez abondant.

Pour purifier le produit obtenu par l'action du chlore sur l'aldéhyde, on le soumet à la distillation fractionnée, ou on l'agite avec de l'acide sulfurique et on rectifie la couche supérieure. En opérant d'après la dernière méthode on détruit, il est vrai, une notable quantité du produit, surtout lorsqu'on ne peut pas séparer les deux couches et qu'on est obligé de soumettre le tout à la distillation; mais il n'est guère possible d'obtenir un corps pur par la distillation seule.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. III, p. 383 (1870), n° 8. Ce travail, dont la publication a été retardée accidentellement, a été entrepris dans le but d'infirmer les observations de M. Wurtz. Il est antérieur à celui publié dans le *Bulletin de la Société chimique*, t. XIV, p. 384, et qui est suivi d'une annotation de M. Wurtz. (*Rédaction.*)

Digitized by Google

La majeure partie du produit passe entre 163 et 165°; cette portion constitue un liquide oléagineux incolore, qui attire avidement l'humidité, qui se combine avec dégagement de chaleur avec l'eau et avec l'alcool. Les analyses de ce corps conduisent à une des deux formules suivantes : $C^4H^3Cl^3O$ et $C^4H^5Cl^3O$; mais la densité de vapeur correspond plutôt à la première. Exp. 86,01; Calc. 86,75.

Les recherches de M. Judson (Bulletin de la Société chimique, t. XIV, p. 371; 1870) conduisent également à la formule $C^4H^3Cl^3O$, qui est celle du *chloral crotonique*. Sa formation s'explique facilement : l'aldéhyde, sous l'influence de l'acide chlorhydrique, se change en aldéhyde crotonique $C^4H^6O$ (Kekulé), sur laquelle le chlore agit par substitution.

Le chloral crotonique se combine avec l'eau et fournit un *hydrate* cristallisant en lamelles très-minces, blanches, soyeuses, de la formule $C^4H^3Cl^3O + H^2O$. Il est peu soluble dans l'eau froide, assez soluble à chaud et très-soluble dans l'alcool, qui ne l'altère pas. Il distille facilement avec l'eau et ses vapeurs attaquent fortement les yeux. Les solutions alcalines, même très-étendues, décomposent le chloral crotonique facilement et avec dégagement de chaleur. Il se produit un liquide dense, oléagineux, d'une odeur particulière, qu'on sépare de la solution alcaline par distillation. Par analogie, on pourrait supposer que cette décomposition se fait en vertu de l'équation :

$$C^4H^3Cl^3O + KHO = C^3H^3Cl^3 + CHKO^2.$$

Et en effet, il paraît se former en premier lieu le chloroforme allylique; mais celui-ci perd immédiatement de l'acide chlorhydrique et on obtient un corps liquide, bouillant de 79 à 80°, qui d'après l'analyse paraît renfermer $C^3H^2Cl^2$. Densité de vapeur 56,0; calcul 54,5. Ce corps, qui serait *l'allylène dichloré*, fixe du brome et fournit un produit huileux bouillant vers 190° en s'altérant partiellement. La décomposition du chloral crotonique a donc lieu suivant l'équation :

$$C^4H^3Cl^3O + 2KHO = C^3H^2Cl^2 + KCl + CHKO^2 + H^2O.$$

Les auteurs se sont assurés qu'il faut plus d'une molécule de base pour amener une décomposition complète et qu'il se forme de l'acide formique.

L'acide nitrique oxyde le nouveau chloral; il suffit de le mettre en contact pendant une nuit avec deux parties d'acide fumant et de distiller ensuite, pour obtenir un acide liquide bouillant entre 234 et 236°, qui se solidifie bientôt. Dans d'autres préparations l'acide restait liquide pendant quelques jours. Cet acide est *l'acide trichlorocrotonique*

Digitized by Google

$C^4H^3Cl^3O^2$. Il se dissout dans beaucoup d'eau. Son sel de potassium cristallise bien.

Le nouveau corps possède donc les réactions caractéristiques du chloral ordinaire, et c'est avec raison qu'on lui attribue le nom de *chloral*.

### Sur la décomposition de l'acroléine-ammoniaque par la distillation sèche, par M. A. CLAUS (1).

Les recherches non encore achevées de l'auteur paraissent prouver que le premier produit de décomposition de l'acroléine-ammoniaque par la distillation sèche est une base intermédiaire entre celle-ci et la picoline. Elle se rapprocherait plus de l'acroléine-ammoniaque que de la picoline et renfermerait, selon toute probabilité, de l'oxygène.

La picoline prendrait naissance lorsque cette base se décompose; celle-ci en effet n'est pas volatile, mais dans toutes les distillations elle est entraînée en partie avec la picoline. On sépare ces deux bases en dissolvant le liquide dans l'eau, en neutralisant par l'acide chlorhydrique et en ajoutant du chlorure de platine; le sel de picoline reste en solution, celui de l'autre base est précipité.

### Recherches sur l'acide monochlorocrotonique, par M. C. SARNOW (2).

L'acide monochlorocrotonique s'obtient par l'action du zinc et de l'acide chlorhydrique sur l'acide trichlorocrotonique, mais il vaut mieux le préparer par l'action de la poudre de zinc en présence de l'eau. On laisse tomber l'acide trichlorocrotonique lentement sur le mélange de poudre de zinc et d'eau; le mélange s'échauffe et la réaction s'accomplit très-nettement, sans dégagement de gaz. On obtient ainsi une solution de chlorocrotonate de zinc. Cependant si l'acide trichloré est ajouté très-vite, il se produit une vive ébullition et un dégagement d'un gaz chloré combustible. L'acide chlorocrotonique, mis en liberté de son sel de zinc par un acide, peut être purifié par cristallisation dans l'eau, d'où il se dépose par le refroidissement en aiguilles blanches, $C^4H^5ClO^2$. L'ébullition avec l'eau en volatilise une certaine quantité. L'acide libre fond à 94° et bout à 206°, mais se sublime déjà vers 100° en aiguilles et en lamelles nacrées. Il paraît identique avec

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLVIII, p. 222. Mai 1871.
(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 731 (1871), n° 13.



Digitized by Google

l'*acide tétracrylique* que M. Geuther a obtenu par l'action de $PCl^5$ sur l'acide éthyldiacétique.

Le sel de sodium, traité par l'amalgame de sodium, fournit un acide non chloré, fusible à 72° et qui est évidemment le même que celui obtenu par M. Geuther par la réduction de l'acide tétracrylique.

*Chlorure de chlorocrotonyle* $C^4H^4ClO.Cl$. L'acide chlorocrotonique, chauffé avec $PCl^5$, donne le chlorure correspondant, qu'il est difficile de séparer par distillation de l'oxychlorure de phosphore; pour l'obtenir exempt de ce dernier, il faut le rectifier sur du chlorocrotonate de potassium. C'est un liquide fumant à l'air et d'une odeur qui provoque le larmoiement. Il bout à 142°. Si l'on distille le chlorure impur sur un excès de sel de potassium, le thermomètre monte rapidement de 142° à 230°, et il passe un acide qui se concrète facilement et qui est de l'acide crotonique régénéré; ou même il se dégage HCl et il se dépose beaucoup de charbon dans la cornue. L'acide chlorocrotonique résulte peut-être d'une décomposition de l'anhydride formé dans ces circonstances.

*Amide chlorocrotonique* $C^4H^4ClO.AzH^2$. Elle se sépare en lamelles nacrées lorsqu'on ajoute peu à peu le chlorure précédent à de l'ammoniaque aqueuse. Elle est peu soluble dans l'eau froide, plus soluble à chaud; l'eau bouillante en entraîne beaucoup en vapeur. L'alcool et l'alcool éthéré la dissolvent facilement et l'abandonnent à l'état d'une masse cristalline radiée. Elle fond à 107° et bout à 230 ou 240°; mais vers 100° elle se volatilise déjà notablement.

### Sur une nouvelle cyanhydrine de l'acétone,
par M. F. URECH (1).

L'auteur, pour préparer l'acide α-oxisobutyrique (acétonique), faisait passer lentement de l'acide chlorhydrique liquide ou gazeux dans une dissolution de cyanure de potassium recouverte d'une couche d'acétone. Dans ces conditions, il n'a pu obtenir la monocyanhydrine de l'acétone $C^3H^6O.CAzH$, mais il a isolé un corps facilement cristallisable, fusible à 135°, qui se sublime en aiguilles minces très-brillantes. Le corps renferme $C^6H^{12}O^2.CAz.H$; c'est la *diacétone-cyanhydrine* :

$$CAz - \begin{matrix} CH^3 \\ C \\ CH^3 \end{matrix} - O - \begin{matrix} CH^3 \\ C \\ CH^3 \end{matrix} - OH$$

Elle se dédouble par l'acide chlorhydrique, même à froid, en acé-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 526 (1871), n° 9.

Digitized by Google

tone, chlorure d'ammonium et acide α-oxisobutyrique. Pour que le corps se forme, il faut que le cyanure de potassium, employé dans cette préparation, reste en excès ; autrement, l'acide chlorhydrique le décompose immédiatement. L'acétone-cyanhydrine forme avec le chlorure de calcium une combinaison de la formule

$$C^6H^{12}O^2CAzH + CaCl^2 + 4H^2O.$$

**Transformation du carbone en acide mellique par oxydation directe, par M. SCHULZE (1).**

L'auteur a obtenu cet acide, en même temps que de l'acide oxalique, en traitant par une solution alcaline de permanganate de potasse le charbon de bois, le charbon résultant de la calcination de la crème de tartre ou de la réduction de l'acide carbonique par le charbon, etc., et même le graphite. L'acide libre a été analysé, ainsi que les sels de calcium et de plomb. Cependant, l'auteur conserve encore quelques doutes sur la nature de l'acide obtenu. Ainsi, l'amalgame de sodium ne réagit pas sur lui et son sel d'aluminium est amorphe. Néanmoins, de nouvelles expériences ont établi la parfaite identité de cet acide avec l'acide mellique. On s'explique ainsi la présence de cet acide dans les gîtes houillers. Ce travail important a été présenté au congrès des naturalistes allemands réunis à Rostock, le 18 septembre 1871.

**Recherches sur la glycérine et les combinaisons allyliques, par MM. HUBBNER et C. MUELLER (2).**

Nous nous contenterons d'indiquer les conclusions de ce mémoire, les faits qui y sont consignés ayant déjà fait l'objet de plusieurs extraits :

1° La dichlorhydrine pure, bouillant à 174°, donne de l'alcool allylique par l'action du sodium.

2° La dichlorhydrine brute obtenue par l'acide chlorhydrique et la glycérine, en présence d'acide acétique, est formée de deux isomères que l'on obtient isolément : l'un $\begin{matrix}CH^2Cl\\CHCl\\CH^2OH\end{matrix}$ par l'action de l'acide chlorhydrique sur l'épichlorhydrine ; l'autre $\begin{matrix}CH^2Cl\\CHOH\\CH^2Cl\end{matrix}$ par l'action du chlore sur l'alcool allylique.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 802 (1871), n° 14.
(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLIX, p. 168. Août 1871.

Digitized by Google

3° L'alcool allylique obtenu par l'action du sodium sur la dichlorhydrine est le même que celui qu'on obtient par la glycérine et l'acide oxalique.

4° L'alcool allylique isomérique est probablement instable, mais il paraît pouvoir se polymériser.

### Transformation de l'acétone en acide lactique, par MM. Ed. LINNEMANN et V. de ZOTTA (1).

La dichloracétone est complétement décomposée lorsqu'on la chauffe à 200° avec vingt fois son volume d'eau pendant six heures, comme l'indique la quantité de HCl formée. Il se forme dans cette réaction de l'acide lactique dont le sel de zinc a été analysé ; ses propriétés sont tout à fait celles du lactate de fermentation $(C^3H^5O^3)^2Zn + 3H^2O$ ; la solubilité est sensiblement la même. La réaction consiste dans l'échange de $Cl^2$ contre $(HO)^2$.

$$C^3H^4Cl^2O + 2H^2O = 2HCl + C^3H^4(HO)^2O.$$

L'acide lactique de fermentation étant $CH^3—CHO—COHO$ et la dichloracétone étant $CH^2Cl—CO—CH^2Cl$ ou $CHCl^2—CO—CH^3$, il faut que, dans cette réaction, il s'opère une transposition moléculaire.

### Recherches sur les combinaisons allyliques, par M. A. OPPENHEIM (2).

*Action du chlore sur le trichlorure d'allyle.* — Dans le but de comparer les produits de substitution du chlorure d'allyle $C^3H^5Cl^3$ à ceux que fournit l'allylène, on l'a traité par un courant de chlore au soleil en présence d'un peu d'iode. Les parois du vase se recouvrirent de cristaux, tandis que la majeure partie du chlorure parut ne pas être modifiée, car son point d'ébullition ne s'était que très-peu élevé. Les cristaux fondent à 168° et distillent à 187° comme le perchloréthane $C^2Cl^6$ ; la densité de vapeur conduit également à cette formule. Le chlore a donc agi en séparant deux atomes de carbone ; quant au troisième, il se dégage sans doute à l'état de perchlorométhane ou de chloroforme.

On sait que MM. Beilstein et Kuhlberg sont arrivés à un résultat analogue en perchlorurant le toluène, qui donne finalement des dérivés de la benzine.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLIX, p. 247. Août 1871.
(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 669 (1871), n° 12.

Digitized by Google

*Iodure de mercurallyle et préparation du diallyle.* L'iodure de mercurallyle se forme par l'action du mercure sur l'iodure d'allyle, qu'il est bon d'étendre de son volume d'alcool. On obtient ainsi les 9/10 du rendement théorique. Le chloroforme à 49° dissout 18,7 0/0 de ce produit, qui cristallise en écailles blanches jaunissant facilement. Quand on le redissout dans le sulfure de carbone, il laisse un résidu jaune foncé qui est l'oxyiodure de mercure $3HgO.HgI^2$.

Trois parties d'iodure de mercurallyle furent traitées par une partie de $PCl^3$, mais il ne se forma pas de triallyle-phosphine, comme on l'espérait; il n'y eut pas de réaction. Les chlorures d'acétyle et de benzoyle sont également sans action. Il faudrait conclure de là que le mercure est très-intimement lié à l'iode et à l'allyle, et que l'iodure de mercurallyle constitue de l'iodure de propyle dans lequel $H^2$ est remplacé par Hg ; mais les expériences suivantes viennent à l'encontre de cette interprétation.

Il réagit énergiquement sur le zinc-éthyle en solution éthérée. Il se forme du mercuréthyle et du diallyle, d'après l'équation :

$$2C^3H^5HgI + Zn(C^2H^5)^2 = Hg + Hg(C^2H^5)^2 + ZnI^2 + (C^3H^5)^2.$$

L'auteur a cherché à remplacer l'iode de l'iodure de mercurallyle en le traitant par du cyanure de potassium en excès.

La réaction s'établit à froid et donne naissance à du mercure, de l'iodure de potassium, du cyanure de mercure et du diallyle.

$$2C^3H^5HgI + 2KCAz = Hg + 2KI + Hg(CAz)^2 + (C^3H^5)^2.$$

En réalité, la quantité de mercure mise en liberté s'éloigne un peu de celle qu'indique l'équation. Cela tient en partie à ce que l'iodure employé était un peu altéré, en partie à ce qu'il paraît se former par une réaction secondaire deux autres dérivés mercuriques de l'allyle, dont l'une est liquide et fait facilement explosion. L'auteur reviendra sur ces composés.

Les dérivés mercuriques de l'allyle attaquent la peau, seulement les accidents ne se manifestent qu'après 6 à 8 heures.

### Action de l'amalgame de sodium sur l'éther oxalique, par M. A. EGHIS (1).

M. Friedlaender (2) a obtenu par cette action de l'acide glycolinique $C^2H^4O^4$, appartenant à la série de l'acide glycérique. D'autres savants,

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, . IV, p. 580 (1871), n° 11.

(2) *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. III, p. 191. — Dans une note

Digitized by Google

au contraire, ont obtenu les acides glyoxylique, glycolique et acétique. L'auteur, en opérant dans les mêmes conditions que M. Friedlaender, n'a obtenu que de l'acide glycolique.

**Combinaisons propylémiques, par M. L. HENRY (1).**

L'auteur a déjà fait connaître (2) la dinitrine du glycol $C^2H^4(AzO^3)^2$. Il a observé, depuis, que les éthers des glycols donnent par l'acide nitrique les mêmes produits que les glycols eux-mêmes, c'est-à-dire les dinitrines.

La réaction de l'acide azotique sur l'oxyde de propylène est énergique. On ajoute peu à peu l'oxyde à l'acide fumant, maintenu froid. En versant le produit de la réaction dans l'eau il se dépose une huile incolore qui est la *dinitrine du propylène* $C^3H^6(AzO^3)^2$. Traitée de même, l'épichlorhydrine, qui n'est en réalité que de l'oxyde de propylène chloré, fournit la chlorodinitrine de la glycérine, ainsi que l'a déjà fait voir l'auteur.

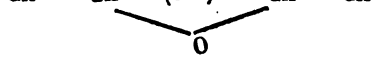
L'oxyde d'amylène fournit de même la dinitrine correspondante.

Les aldéhydes et les acétones, qui peuvent aussi être envisagées comme des oxydes de radicaux diatomiques, ne fournissent pas de *dinitrines*.

L'auteur fait remarquer à cette occasion que la propriété des oxydes $(C^nH^{2n})O$ de s'unir aux acides est d'autant plus marquée que l'hydrocarbure auquel est uni l'oxygène renferme plus d'hydrogène. Tandis que l'oxyde d'éthylène,



et ses homologues se combinent très-facilement à tous les acides, l'oxyde de pseudohexylène par exemple



ne se combine qu'aux hydracides, et la *pinacoline* ou oxyde de pinacone,

$$C^6H^{12}O = O < \begin{matrix} C \cdot (CH^3)^2 \\ C \cdot (CH^3)^2 \end{matrix}$$

suivante (*Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 710), M. Friedlaender, tout en accordant que l'on n'obtient pas toujours de l'acide glycolinique, maintient l'existence de ce dernier acide, qui, d'après lui, ne peut plus être confondu avec l'acide glycolique. (*Rédaction.*)

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 602 (1871), n° 11.

(2) *Bulletin de la Société chimique*, t. XIV, p. 247.

Digitized by Google

dans laquelle l'oxygène est uni au carbure, ne présente plus du tout ce caractère.

Les *aldéhydés*, dans lesquelles O est uni à CH, ne s'unissent pas aux acides, mais aux chlorures d'acides. Enfin, les acétones, qui renferment l'oxygène uni au carbone, ne se combinent ni aux acides, ni aux chlorures d'acides.

L'étude du glycol propylénique présente encore beaucoup de lacunes et ce corps donne lieu à des cas intéressants d'isomérie, dont l'auteur a entrepris l'étude avec la collaboration de M. Dan. Henninger. Voici quelques-uns des faits observés :

L'anhydride phosphorique transforme la monochlorhydrine du propylène en un mélange de chlorure d'allyle et de propylène chloré.

Les deux chlorobromures de propylène $CH^3 — CHCl — CH^2Br$ et $CH^3 — CHBr — CH^2Cl$ présentent les mêmes propriétés physiques.

L'ammoniaque alcoolique réagit sur la chlorhydrine du propylène en donnant des produits analogues à ceux que fournit la chlorhydrine éthylénique.

Le brome s'unit, sur l'influence des rayons solaires, à l'oxyde et à la chlorhydrine du propylène, sans production d'acide bromhydrique.

### Recherches sur les dérivés de la glycérine, par M. L. HENRY (1).

Si, comme cela est probable, le radical $C^3H^5$ de la glycérine est $CH^2—CH—CH^2$, il ne peut exister qu'une forme de dérivés simples $(C^3H^5)X^3$ dans lesquels X représente un seul et même radical : ainsi il n'y a qu'une glycérine $C^3H^5(OH)^3$, une trichlorhydrine $C^3H^5Cl^3$, etc. Les dérivés mixtes de cet ordre peuvent être de deux ou de trois sortes, suivant que les radicaux $X^3$ sont de deux ou de trois natures différentes. Les différences que présentent ces isoméries peuvent être très-faibles. Ainsi les propriétés physiques des deux bichlorobromhydrines

$$\begin{array}{ccc} CH^2Cl & & CH^2Cl \\ | & & | \\ CHBr & \text{et} & CHCl \\ | & & | \\ CH^2Cl & & CH^2Br \end{array}$$

sont les mêmes ; cela a lieu aussi pour les deux chlorobromures de propylène.

*Bichloroiodhydrine* $(C^3H^5)Cl^2I$. Elle se forme par l'action de $PCl^5$ sur

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 701 (1871), n° 13.

Digitized by Google

la chloroiodhydrine $C^3H^5ClI(OH)$. C'est un liquide incolore, éthéré, brunissant à l'air. Densité à 9° = 2,0476. Elle bout à 205°, devient acide lorsqu'elle est humide, et est insoluble dans l'eau. M. Simpson a obtenu un composé analogue par l'action du chlorure d'iode sur l'iodure d'allyle.

*Chlorobromoiodhydrine* $(C^3H^5)ClBrI$. Liquide incolore et éthéré, obtenu par l'action de $PBr^5$ sur la chloroiodhydrine. Il brunit à l'air. Il ne distille pas sans décomposition. Densité à 9° = 2,325. L'auteur a obtenu un produit analogue par l'action de ClI sur $C^3H^5Br$.

*Chlorobromonitrine* $(C^3H^5)Cl.Br(AzO^3)$. On ajoute par petites portions la chlorobromonitrine à un mélange d'acides nitrique et sulfurique; on lave le produit à la soude, puis à l'eau, et on le sèche sur du chlorure de calcium. C'est un liquide épais, se colorant peu à peu, d'une saveur amère, insoluble dans l'eau. Densité à 9° = 1,7904.

*Chloronitrosulfate* $(C^3H^5)Cl(AzO^3)(HSO^4)$. On l'obtient par l'action de l'acide nitrique fumant sur le chlorosulfate de glycérine, ou d'un mélange d'acides nitrique et sulfurique sur l'épichlorhydrine. Liquide visqueux, insoluble dans l'eau, se décomposant à la distillation.

*Bichloracétine* $(C^3H^5)Cl^2(C^2H^3O^2)$. On chauffe au réfrigérant ascendant un mélange de dichlorhydrine et de chlorure d'acétyle. A la distillation, la majeure partie du produit passe de 190 à 205° ; par la rectification du produit desséché, la bichloracétine distille à 194-195°. C'est un liquide incolore, neutre, d'une odeur fraîche. Densité à 8° = 1,274.

*Bromodiéthyline* $(C^3H^5)Br(C^2H^5O)^2$. Ce corps, obtenu par l'action de $PBr^5$ sur la diéthyline, est un liquide jaunâtre, éthéré, insoluble dans l'eau. Densité à 8° = 1,258. Il bout sans décomposition vers 200°. Sa vapeur irrite fortement les yeux.

Ce composé a été préparé dans l'espoir d'arriver à l'alcool tétratomique : $C^6H^{10}(OH)^4 = \begin{matrix}HOCH^2\\HOCH^2\end{matrix}\!\!>\!CH^2 - CH^2\!<\!\begin{matrix}CH^2HO\\CH^2HO\end{matrix}$.

Dans ce but on fit agir l'amalgame de sodium sur la solution alcoolique de la bromodiéthyline ; mais l'expérience ne produisit pas le résultat attendu.

*Préparation de la dichlorhydrine.* L'auteur emploie pour cette préparation la méthode indiquée par M. Berthelot et par M. Reboul, consistant à traiter par le gaz chlorhydrique sec un mélange de glycérine concentrée (2 litres) et d'acide acétique cristallisable (1 l. 200). L'opération est terminée après 7 à 8 heures. En distillant jusqu'à 220°, on obtient 3 lit. 600 de dichlorhydrine brute, donnant par la potasse 2,200 gr. d'épichlorhydrine brute; celle-ci fournit à la

Digitized by Google

distillation 1,200 à 1,300 gr. d'épichlorhydrine pure et 650 cent. cubes de dichlorhydrine non modifiée. Cette épichlorhydrine pure se transforme, comme on sait, presque intégralement en dichlorhydrine pure par l'action de l'acide chlorhydrique.

*Sur l'éther glycérique* $(C^3H^3O)(HO)^2(C^2H^5O)$. Pour préparer cet éther, que M. Debus n'avait pas obtenu, l'auteur a chauffé pendant quelques heures à 170-190° un mélange d'acide glycérique sirupeux et de 3 à 4 volumes d'alcool absolu. A la distillation, le thermomètre monte rapidement à 200°; la majeure partie du produit passe à 220°, et à 240° le résidu se boursoufle et forme des produits acides.

Après plusieurs rectifications, on obtient un produit distillant de 230 à 240°, qui est le glycérate d'éthyle. C'est un liquide épais, incolore, d'une saveur amère; il est neutre, mais s'acidifie au contact de l'eau. Densité à 6° = 1,193.

L'acide nitrique le transforme en une huile dense, insoluble dans l'eau, $C^3H^3O.(C^2H^5O).(AzO^3)^2$.

L'éther glycérique est attaqué par $PCl^5$ et donne un produit chloré insoluble, probablement du chloropropionate d'éthyle.

*Glycolate diéthylique* $\begin{matrix} CO - C^2H^5O \\ | \\ CH^2 - C^2H^5O \end{matrix}$. M. Heintz l'a obtenu par l'action de l'iodure d'éthyle sur l'éthylglycolate de sodium.

On l'obtient plus facilement par l'action de l'éthylate de sodium sur l'éther monochloracétique, en présence d'alcool, au réfrigérant ascendant; la réaction terminée, on distille l'alcool, puis le produit lui-même, qui passe à 150°; on le lave à l'eau, on le sèche et on le rectifie. Densité à 150° = 0,977.

**Oxydation des acétones**, par **M. A. POPOFF** (1).

L'auteur a étendu ses recherches sur ce sujet aux acétones de la série aromatique. La méthylphénylacétone, bouillant à 199-200°, préparée par l'action du zinc-méthyle sur le chlorure de benzoyle, ne donne à l'oxydation par le bichromate de potasse que de l'acide benzoïque et de l'acide carbonique :

$$(C^6H^5 - CO - CH^3) + 3O = (C^6H^5 - CO^2H) + CO^2 + H^2O.$$

L'éthylphénylacétone, préparée de même, bout à 208-212°; elle est assez soluble dans l'eau et donne avec le bisulfite de soude une combinaison cristallisée. Oxydée, elle fournit, comme produits uni-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 720 (1871), n° 13.

Digitized by Google

ques, les acides benzoïque et acétique, avec des traces seulement d'acide carbonique :

$$(C^6H^5 - CO - C^2H^5) + 3O = (C^6H^5 - CO^2H) + C^2H^4O^2.$$

Dans les deux cas, le carbonyle CO reste donc uni au groupe aromatique. Ceci distingue les acétones aromatiques des acétones de la série grasse ; car, dans l'oxydation de ces dernières, le groupe CO reste toujours uni au radical le plus simple.

Reste à voir comment se comporteraient les acétones dans lesquelles le résidu phénique n'est pas uni directement à CO, par exemple la benzyléthylacétone $C^6H^5 - CH^2 - CO - C^2H^5$. Cette dernière donnera-t-elle de l'acide benzoïque et de l'acide propionique, ou bien de l'acide alpha-toluique (ou benzoïque et carbonique) et de l'acide acétique? C'est ce que l'expérience montrera.

### Sur les chloracétones et les cyanacétones,

par MM. L. GLUTZ et E. FISCHER (1).

Le chlore, en agissant sur l'acétone, donne d'abord l'acétone monochlorée $CH^2Cl.CO.CH^3$, qui est un liquide très-caustique, bouillant à 119-120°. L'iodure de potassium transforme cette acétone chlorée en acétone iodée, qui est une huile non distillable, se prenant par le repos en une masse gélatineuse. Le cyanure de potassium la transforme en monocyanacétone (2).

Le second produit de l'action du chlore est la dichloracétone, qui bout également à 119-120°.

Traitée par une solution aqueuse de cyanure de potassium, la dichloracétone donne une masse solide, cristallisable dans l'eau. M. Mulder, qui a déjà obtenu cette combinaison, lui assigne la formule $C^9H^{12}Cl^6O^3AzH^4HCAz$; les auteurs ont trouvé $C^7H^3Cl^4O^2Az$.

La théorie indique deux acétones bichlorées : $CHCl^2.CO.CH^3$ et $CH^2Cl.CO.CH^2Cl$. Celle qui se forme par l'action du chlore sur l'acétone bouillante, paraît être principalement la première. Le produit brut, bouillant à 120-170°, renferme probablement des produits plus chlorés et des produits de condensation chlorés.

Les auteurs ont obtenu la seconde dichloracétone par la dichlorhydrine $CH^2Cl.CHOH.CH^2Cl$ bouillant à 174°, en oxydant celle-ci par l

(1) *Journal für praktische Chemie*, nouv. sér., t. IV, p. 52 (1871), n° 12.
(2) *Bulletin de la Société chimique*, t. XIV, p. 116.

Digitized by Google

bichromate de potasse et l'acide sulfurique. Le permanganate agit tout autrement ; il enlève du chlore.

La dichloracétone ainsi obtenue bout à 170-171° ; elle a une odeur piquante et produit sur la peau une vive inflammation. Elle se combine aux bisulfites. Elle est plus dense que l'eau et un peu soluble.

Traitée par l'iodure de potassium et par le sulfocyanate, elle donne des combinaisons bien cristallisées.

Avec le cyanure de potassium, en solution aqueuse, on obtient un liquide brun-noir. Mais on obtient un produit bien cristallisé en ajoutant CyK en poudre à la solution éthérée de la dichloracétone. Ce produit a également pour composition $C^7H^9Cl^4O^2Az$. Il se distingue du précédent par son insolubilité dans l'eau.

La réaction a lieu sans doute suivant l'équation

$$2\left[\begin{matrix}CH^2Cl\\CH^2Cl\end{matrix}\right\}CO] + KCAz + H^2O = \begin{matrix}(CH^2Cl)^2.C\\(CH^2Cl)^2.C\end{matrix}\left\{\begin{matrix}OH\\O\\CAz\end{matrix}\right. + KHO.$$

C'est la cyanhydrine de la tétrachlorodiacétone. Les acides dédoublent la cyanhydrine de la diacétone en acétone et acide oxybutyrique ; les produits tétrachlorés isomériques fourniront sans doute de même deux acides oxybutyriques bichlorés

$$(CH^2Cl)^2(OH)COOH \text{ et } \begin{matrix}CH^3\\(CHCl^2)^2\end{matrix}.OH.COOH.$$

### Sur l'acide diéthylidène-lactamidique, par M. W. HEINTZ (1).

L'ammoniaque, en agissant sur l'acide α-chloropropionique, ne donne que des traces d'alanine ; la majeure partie de l'acide se transforme en acide lactique, et il ne se forme ni acide di-, ni acide triéthylidène-lactamidique.

Le premier de ces deux acides a été obtenu dans la préparation de l'alanine par la méthode de M. Strecker, mais en ajoutant l'acide chlorhydrique à l'aldéhydate d'ammoniaque avant l'acide cyanhydrique. Après avoir séparé le chlore par l'hydrate de plomb et le plomb par $H^2S$, on n'obtient de l'alanine que par l'addition d'alcool à la liqueur évaporée. La solution alcoolique, privée d'alcool par la distillation, bouillie avec de la baryte, traitée par l'acide sulfurique pour précipiter exactement celle-ci, puis bouillie avec de l'oxyde de cuivre, fournit par l'évaporation des grains cristallins bleus. Ceux-ci sont le diéthylidène-lac-

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLX, p. 35. Octobre 1871.

Digitized by Google

tamidate de cuivre. L'acide mis en liberté par l'action de $H^2S$ sur ce sel cristallise de sa solution aqueuse concentrée en aiguilles microscopiques anhydres. Cet acide est insoluble dans l'alcool absolu, soluble dans l'eau, mais moins que l'acide diéthylène-lactamidique.

Le sel de cuivre renferme $C^6H^9CuAzO^4 + 3H^2O$; il perd son eau, sauf environ 1 %, à 110°.

**Recherches sur les quintanes $C^5H^{12}$**, par **M. M. LWOW** (1).

L'action du zinc-méthyle sur le méthyle-chloracétol $CH^3\text{-}CCl^2\text{-}CH^3$ doit donner naissance au *tétraméthylformène*. Lorsqu'on ajoute peu à peu du zinc-méthyle au méthylchloracétol, la réaction ne s'établit même à chaud que lorsqu'on a ajouté la totalité du zinc-méthyle (molécule pour molécule). Mais si l'on opère en sens inverse, la réaction s'établit immédiatement et se continue d'elle-même. L'hydrocarbure produit a toutes les propriétés du tétraméthylformène ; cependant il ne se concrète pas encore à — 30°, ce qui tient sans doute à une impureté.

*Iodure de butyle normal et zinc-méthyle.* Ces deux corps ne réagissent pas l'un sur l'autre ; ils auraient dû donner le quintane normal

$$CH^3\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^3.$$

L'iodure de butyle chauffé avec de l'iodure de méthyle et du zinc ne prend part à aucune réaction, car il ne se forme que du zinc-méthyle ; le sodium ne donne pas de meilleur résultat.

Une expérience faite concurremment avec l'iodure $C(CH^3)^3I$ a montré que celui-ci est immédiatement attaqué. Lorsqu'on distille le produit de la réaction il ne passe rien au-dessous de 30°. Le produit principal est un liquide bouillant à une température élevée, plus léger que l'eau ; c'est probablement un polybutylène. Ainsi l'iodure tertiaire $C(CH^3)^3I$ a été attaqué indépendamment de l'iodure de méthyle.

*Iodure de méthylène et zinc-éthyle.* On pouvait s'attendre à la formation d'un quintane :

$$CH^2I^2 + Zn(C^2H^5)^2 = ZnI^2 + C^5H^{12}.$$

Mais la réaction est différente, car elle a lieu suivant l'équation

$$2Zn(C^2H^5)^2 + 2CH^2I^2 = 2(C^2H^5)^2 + C^2H^4 + 2ZnI^2.$$

(1) *Zeitschrift für Chemie*, t. VII, p. 257 (1871), n° 9.

Digitized by Google

### Dérivés nitrés de la dambonite et de la dambose, par M. P. CHAMPION (1).

La dambonite, découverte par M. A. Girard dans le caoutchouc du Gabon, se transforme par l'action d'un mélange d'acides sulfurique et nitrique en une masse gommeuse, translucide, qui, versée dans l'eau, fournit des flocons de nitrodambonite. Celle-ci cristallise dans l'alcool bouillant; elle est insoluble dans l'eau et détone par le choc.

La dambose se comporte de même et donne une combinaison nitrée également cristallisable dans l'alcool et plus explosible que la précédente. Elle se décompose déjà au-dessous de 100° en répandant des vapeurs jaunes.

### Sur quelques dérivés de l'érythrite, par M. P. CHAMPION (2).

*Bromhydrate d'érythrite.* Lorsqu'on chauffe à 110° de l'érythrite avec une solution concentrée d'acide bromhydrique, on obtient un liquide brun qui, évaporé au bain-marie et repris par l'éther, fournit des cristaux qui renferment $C^4H^8Br^2O^2$, qu'on purifie par le charbon animal et par cristallisation dans l'alcool. Ce composé est insoluble dans l'eau, un peu volatil à 100°, fusible à 130° et cristallisant par le refroidissement.

Lorsqu'on introduit ce bromhydrate dans un mélange d'acide nitrique fumant et d'acide chlorhydrique, et qu'on verse après quelques minutes le mélange dans l'eau, on obtient des flocons blancs, cristallisables dans l'alcool en longues aiguilles flexibles. C'est le bromhydrate nitré $C^4H^8Br^2O^2(AzO^2)^2$; il est insoluble dans l'eau et fusible à 75°. Il ne détone pas par le choc, mais est décomposé par la chaleur et par la potasse.

Le *chlorhydrate de nitroérythrite* $C^4H^6Cl^2O^2(AzO^2)^2$ s'obtient de même et fond à 60°.

### Sur un nouvel amylène, par M. ERMOLAIEW (3).

On a préparé du diméthyléthylcarbinol avec du chlorure de propionyle et du zinc-méthyle. Cet alcool bout entre 99 et 102°. Sa densité à 0° est égale à 0,828 (liquide bouillant de 99 à 100°); il constitue de petites aiguilles à — 30°. Avec l'acide iodhydrique, il forme un

(1) *Comptes rendus*, t. LXXIII, p. 114.
(2) *Comptes rendus*, t. LXIII, p. 144.
(3) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. VII, p. 275 (1871), n° 9.

Digitized by Google

iodure brunissant à la lumière. Celui-ci se décompose avec la potasse alcoolique très-concentrée en fournissant un amylène liquide bouillant à + 35° et dont la formule est

$$C(CH.CH^3).CH^3.CH^3 \text{ ou } C.CH^2.CH^3(CH^2.CH^3).$$

Cet amylène s'unit au brome en donnant naissance à un liquide épais qui se décompose à l'ébullition; chauffé à 100° avec l'acide iodhydrique fumant, il forme le même iodure qui lui a donné naissance; cet iodure traité par l'oxyde d'argent et l'eau se transforme en diméthyléthylcarbinol.

### Sur les propriétés du triméthylcarbinol, par M. A. BOUTLEROW (1).

Le triméthylcarbinol parfaitement desséché constitue des aiguilles ou tables longues, rhombiques, prismatiques, biréfringentes. Il fond et se concrète de 25° à 25,5°; il attire facilement l'humidité et se liquéfie. Il bout à 82,5° sous la pression de 750$^{mm}$, mais il se volatilise déjà à la température ordinaire. Sa densité est à + 30° = 0,7788. Son coefficient de dilatation entre 30 et 50° est 0,0136 pour 1°. Si on adopte le même coefficient de dilatation pour les températures comprises entre 0° et 30°, la densité du triméthylcarbinol à 0° doit être égale à 0,8075.

L'hydrate de triméthylcarbinol $2C^4H^{10}O + H^2O$ est encore liquide à 0° et bout à 80°. Dans un mélange de neige et de sel marin, il se concrète en fines aiguilles soyeuses. Sa densité à 0° est égale à 0,8276; son coefficient de dilatation entre 0° et 20° = 0,00108 pour 1°. Lorsqu'on mélange du triméthylcarbinol avec de l'eau, il y a une forte contraction. Si on prend pour point de départ la densité calculée du triméthylcarbinol à 0°, la densité calculée pour l'hydrate

$$2C^4H^{10}O + H^2O$$

est égale à 0,8247 à 0°; mais l'écart entre la densité calculée et la densité observée est de 0,0029. La contraction est plus considérable encore pour un mélange d'une molécule de triméthylcarbinol et d'une molécule d'eau, mais il paraît ne pas y avoir de combinaison dans ce cas. La densité de ce mélange a été trouvée de 0,849 à 0°; le calcul donne 0,8391. Il y a donc une différence de 0,0099.

Le triméthylcarbinol a été déshydraté par la baryte caustique.

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. VII, p. 273 (1871), n° 9.

Digitized by Google

**Sur le triéthylcarbinol, par M. A. NAHAPETIAN (1).**

Le triéthylcarbinol a été préparé avec 2 moléc. de chlorure de propionyle bouillant de 80 à 81° et 1 moléc. de zinc-éthyle bouillant à 118°. L'acide propionique avait été préparé avec du cyanure d'éthyle, bouillant de 135 à 144°. Le mélange, abandonné pendant quelques jours, a été ensuite chauffé à 100°. On a ajouté de l'eau à la masse, on a dissous l'alcool dans une plus grande quantité d'eau, pour éliminer une huile insoluble. On a séparé l'alcool de sa solution aqueuse au moyen du carbonate de potasse, on a desséché avec de la baryte et on a soumis à la distillation fractionnée. L'alcool $C(C^2H^5)^3.OH$ bout de 140 à 142°. On peut éviter la formation de l'huile insoluble en abandonnant pendant vingt-cinq jours le mélange de chlorure et de zinc-éthyle et en ajoutant de l'eau sans chauffer préalablement.

L'alcool est liquide encore à — 20°, il a une odeur camphrée, est peu soluble dans l'eau, et sa densité est égale à 0,8593 à 0°.

L'oxydation de l'alcool avec un mélange de bichromate de potasse et d'acide sulfurique fournit un peu d'acide carbonique et de l'heptylène $(C^2H^5)^2 = C = CH\text{-}CH^3$, qu'on a distillé sur du sodium et qui s'est énergiquement combiné avec le brome. On n'a pas remarqué la production de l'acétone $CO(C^2H^5)^2$, mais on a pu obtenir des acides par la distillation du mélange oxydé; on a ainsi isolé de l'acide acétique et probablement aussi de l'acide propionique.

**Sur le diméthylpseudopropyl-carbinol, par M. J. PRIANICHNIKOW (2).**

L'alcool $C.OH(CH(CH^3)^2).CH^3.CH^3$ se produit par la réaction du chlorure d'isobutyryle $CO.Cl(CH(CH^3)^2)$ sur le zinc-méthyle. On a préparé l'acide isobutyrique en oxydant l'alcool butylique de fermentation par du bichromate de potassium et de l'acide sulfurique. On a transformé l'acide en chlorure, en mélangeant une molécule d'acide avec une molécule de perchlorure de phosphore et en ajoutant ensuite deux molécules d'isobutyrate de sodium. Si le chlorure distillé renferme encore de l'oxychlorure de phosphore, on détermine la quantité de phosphore, on ajoute une quantité proportionnée d'isobutyrate de sodium et on fait bouillir pendant 3 à 4 heures. Le chlorure bout à 92° environ.

On obtient des tables transparentes si on mélange peu à peu une

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. VII, p. 274 (1871), n° 9.
(2) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. VII, p. 275 (1871), n° 9.

Digitized by Google

molécule de ce chlorure et deux molécules de zinc-méthyle, et qu'on abandonne le mélange pendant huit jours. La masse cristalline est additionnée d'eau, l'alcool est chassé par la distillation et desséché avec de la baryte. L'alcool est liquide, bout de 112 à 113°, est soluble dans l'eau et a une odeur camphrée; il se solidifie à — 35° et forme alors de longues aiguilles déliées. Sa densité à 0° = 0,8364 et son coefficient de dilatation pour 1° entre 0° et 50° = 0,00099.

Lorsqu'on l'oxyde par le bichromate de potassium et l'acide sulfurique, on obtient de l'acétone et un peu d'acide acétique :

$$C^6H^{14}O + O^2 = 2C^3H^6O + H^2O.$$

### Action de l'acide bromhydrique sur l'acide citrique, par M. M. MERCADANTE (1).

Ces expériences ont été entreprises dans le but d'arriver à l'acide tricarballylique $C^6H^8O^6$ par l'intermédiaire du dérivé bromé $C^6H^7BrO^6$. Par l'ébullition de l'acide citrique séché à 100° avec de l'acide bromhydrique bouillant à 126°, il se forme un produit cristallin, mais qui n'est pas bromé. Ce produit fut dissous dans l'alcool et traité par un courant de gaz chlorhydrique sec. Par l'addition d'eau, il se sépara alors une huile dense, tandis que la solution aqueuse renfermait de l'acide citrique non modifié. L'huile lavée et séchée fut distillée. Elle passe d'une manière constante à 275° et sa composition est celle de l'éther aconitique. Crasso a indiqué 236° pour le point d'ébullition de cet éther; il est probable qu'il avait entre les mains un éther aconitique mélangé d'itaconate d'éthyle, car l'auteur s'est assuré que l'aconitate bout à 275° comme le produit de l'action de l'acide bromhydrique sur l'acide citrique.

L'acide iodhydrique bouillant à 127° ne donne que des traces d'aconitate d'éthyle; peut-être se forme-t-il un produit iodé, M. Dessaignes a déjà observé la formation d'acide aconitique par l'action de l'acide chlorhydrique.

### Transformation de l'acide succinique en alcool diatomique, par M. Alex. SAYTZEFF (2).

L'action de l'amalgame de sodium sur un mélange de chlorure de succinyle et d'acide acétique en solutions éthérées a conduit l'auteur

(1) *Gazetta chimica Italiana* (1871), p. 248. — *Journal für praktische Chemie*, nouv. sér., t. III, p. 356 (1871), n° 8.

(2) *Journal für praktische Chemie*, nouv. sér., t. III, p. 427 (1871), n° 9.

Digitized by Google

au butylglycol, qu'il pense être le véritable homologue du glycol ordinaire, et dont il étudie les transformations pour en établir la constitution.

### Synthèses par l'acide formique naissant, par MM. E. CARSTANJEN et A. SCHERTEL (1).

Les auteurs ont cherché à fixer sur les radicaux diatomiques l'acide formique au moment de sa formation. L'éthylène, dans ce cas, devrait donner de l'acide propionique : $C^2H^4 + HCOOH = C^2H^5.COOH$.

De l'éthylène fut dirigé à travers un mélange bouillant de 25gr CyK., 50gr KHO et 250gr d'eau ; de là le gaz traversait de l'acide chlorhydrique. Celui-ci se chargea d'ammoniaque et d'éthylamine. Quant au mélange, il fournit de l'acide formique et de petites quantités d'acide propionique qui a été caractérisé par son sel d'argent ; cependant celui-ci n'a pu être analysé, faute de matière. On en a également obtenu de petites quantités en faisant passer de l'éthylène à travers un mélange de glycérine et d'acide oxalique chauffé à 110-120°.

Les auteurs continuent ces recherches ; ils se proposent également de voir si les acides non saturés, tels que les acides maléique, fumarique, etc., sont susceptibles de fixer H.COOH.

### Sur un produit d'addition bromé de l'acide mucònique, par M. ADOR (2).

L'acide muconique s'unit très-facilement au brome lorsqu'on l'agite avec de l'eau bromée, et fournit un acide $C^6H^8Br^2O^4$ qui est isomérique et non identique avec l'acide dibromadipique de MM. Gael et Gay-Lussac. Il ne fond qu'à 205°, en se décomposant, se dissout facilement dans l'alcool, l'éther et l'eau bouillante, et se sépare de sa solution aqueuse bouillante en cristaux opaques assez mal définis. Chauffé avec de l'eau à 150°, il donne un nouvel acide, renfermant encore du brome et qui cristallise en aiguilles longues et déliées, non fusibles à 280°. Par l'action prolongée de l'eau, tout le brome est éliminé et l'on obtient un acide entièrement soluble, peut-être de l'acide adipotartrique.

### Sur quelques dérivés de la pipéridine, par M. J.-W. BRÜHL (3).

Tout ce qu'on sait relativement à la constitution de la pipéridine, c'est qu'elle constitue une monamine secondaire. M. Cahours, en la

(1) *Journal für praktische Chemie*, nouv. sér., t. IV, p. 51 (1871), n° 12.
(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 627 (1871), n° 11.
(3) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 738 (1871), n° 13.



Digitized by Google

traitant par les iodures alcooliques, a obtenu les bases éthylées, etc., mais on n'a pas encore essayé d'y substituer des radicaux diatomiques par l'action des iodures diatomiques, tels que l'iodure d'éthylène. L'auteur a essayé, en conséquence, l'action du bromure d'éthylène. Celui-ci peut agir sur les monamines, d'après M. Hofman, de différentes manières; ainsi, avec la pipéridine, il peut donner la *vinylpipéridine* $Az(C^5H^{10})C^2H^3$, la *bromethylpipéridine* $Az(C^5H^{10})(C^2H^4Br)$, l'*oxéthylpipéridine* $Az(C^5H^{10})(C^2H^5O)$ ou la *dipipéridyléthylène-diamine*

$$Az^2\begin{cases}(C^5H^{10})^2\\C^2H^4\end{cases} = C^{12}H^{24}Az^2.$$

C'est ce dernier composé qui prend naissance.

Lorsqu'on mélange de la pipéridine (20$^{gr}$) avec du bromure d'éthylène (22$^{gr}$), il se produit une élévation de température considérable et le mélange se boursoufle. Le produit de la réaction est une masse cristalline presque blanche qu'on purifie en la dissolvant dans l'eau, la précipitant par l'alcool et la faisant cristalliser dans l'alcool bouillant. Il est presque insoluble dans l'alcool froid et dans l'éther. Les cristaux apparaissent sous le microscope en tables rhombiques, brillantes, transparentes et incolores; ils peuvent se sublimer. Leur saveur est amère. C'est le bromhydrate

$$C^{12}H^{26}Az^2Br^2 = (C^5H^{10})^2(C^2H^4)Az^2,2HBr.$$

La base est mise en liberté par la potasse sous la forme d'une huile plus légère que l'eau, distillant après dessiccation à 263°. C'est un liquide limpide, d'une odeur ammoniacale, d'une saveur amère et caustique. Refroidie dans un mélange de glace et de sel, elle se prend en une masse cristalline fusible à + 4°. Le *nitrate* est en longs cristaux aciculaires, le *picrate* forme des aiguilles jaunes; le *chlorhydrate* se sépare en beaux cristaux; il en est de même du *sulfate* et de l'*oxalate*. Le *chloraurate* et le *chloroplatinate* $(C^5H^{10})^2(C^2H^4)Az^2.2HCl.PtCl^4$ cristallisent également bien.

*Action du bromure d'éthylène sur l'éthylène-dipipéridyldiamine.* Le mélange réagit à chaud en donnant une masse cristalline blanche, qui est purifiée comme le bromhydrate précédent auquel ressemble beaucoup le nouveau produit. C'est le *bromure de diéthylène-dipipéridyldiammonium* $[(C^5H^{10})^2(C^2H^4)^2Az^2]''Br^2$. Le *chloroplatinate* de cette base est une poudre d'un jaune orange.

L'*hydrate* $(C^5H^{10})^2(C^2H^4)^2Az^2(OH)^2$, obtenu par l'action de l'oxyde d'argent humide sur le bromure, se dédouble par la distillation, en don-

Digitized by Google

nant la base monoéthylénique, dont le chloroplatinate a été analysé; le second produit de ce dédoublement n'a pas encore été examiné, ce pourrait être du glycol, de l'oxyde d'éthylène ou de l'aldéhyde. D'après l'odeur qui se produit, c'est cette dernière qui prendrait naissance.

**Sur l'huile de pépins de raisins, par M. A. FITZ (1).**

Les pépins de raisin renferment une huile. Cette huile a été saponifiée et le savon a été décomposé par l'acide sulfurique; les acides gras, après plusieurs fusions dans l'eau bouillante, ont été dissous dans l'alcool et leur solution alcoolique précipitée par l'acétate de plomb. Le premier précipité est floconneux et en grande partie soluble dans l'éther; ceux qui suivent sont visqueux et entièrement solubles. La partie insoluble dans l'éther renferme les *acides stéarique* et *palmitique*. La portion soluble renferme de l'*acide érucique*, qui cristallise dans l'alcool après séparation de son sel de plomb.

L'*acide érucique* $C^{22}H^{42}O^2$ fond à 34° et cristallise en aiguilles brillantes (prismes quadratiques). D'après Darby, Websky, Haussknecht, l'érucate de plomb est insoluble ou peu soluble dans l'éther; d'après M. Otto, il y est insoluble. Ces assertions contradictoires se comprennent, car cette solubilité varie beaucoup avec la température. Ainsi 1 gramme d'érucate de plomb, neutre ou acide, qui se dissout dans 17 cent. cubes d'éther bouillant, en exige 450 cent. cubes à 16°. Ce sel est assez soluble dans l'alcool bouillant, peu soluble dans l'alcool froid; la même différence à froid et à chaud s'observe pour sa solubilité dans la benzine et dans l'acétone.

D'après Websky et Haussknecht, l'acide azoteux transforme l'acide érucique en un polymère moins fusible; M. Otto n'a pas pu reproduire cette modification. L'auteur a obtenu ainsi un acide cristallisable en belles aiguilles étoilées et fusible à 56°; l'*acide brassidique* de Websky et Haussknecht fondait à 60°. Le brassidate de plomb est très-peu soluble dans l'éther bouillant.

*Action de la potasse sur l'acide érucique.* La potasse en fusion transforme l'acide érucique en *acide arachidique* $C^{20}H^{40}O^2$, fusible à 73° (75° d'après Goessmann), et en *acide acétique*.

L'auteur pense que l'huile de pépins de raisins pourrait trouver de l'usage dans l'alimentation et qu'on pourrait également utiliser le tannin qui y est contenu pour l'amélioration des vins.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 842 et 910 (1871), nos 9 et 17.

Digitized by Google

**Sur les produits d'oxydation de l'huile essentielle d'écorces d'oranges**, par **MM. WRIGHT et C. PIESSE** (1).

Le principe constituant de cette essence, l'*hespéridène* $C^{10}H^{16}$, bouillant à 174°, est violemment oxydé par l'acide nitrique ; il se forme des résines et une certaine quantité d'acide oxalique. En employant le bichromate de potasse et l'acide sulfurique étendu à l'ébullition, on convertit une très-faible portion de l'hydrocarbure en un acide qui distille avec l'eau et qui est de l'acide acétique mélangé de traces d'acide formique et d'acides supérieurs. Après le traitement, une partie de l'essence ne distille plus qu'au-dessus de 200°.

**Sur un nouveau principe, volatil et sucré, trouvé dans le caoutchouc de Bornéo**, par **M. A. GIRARD** (2).

Ce produit, nommé *bornésite* par l'auteur, est d'une extraction difficile à cause de la grande quantité de matières salines employées à la coagulation du caoutchouc; mais quand elle a été purifiée par des traitements convenables, elle se présente sous forme de prismes transparents quadrangulaires, dérivés du prisme rhomboïdal droit. Ces cristaux sont très-solubles dans l'eau et peu solubles dans l'alcool concentré; en ajoutant un volume considérable d'alcool à 95° bouillant à une solution concentrée et bouillante de bornésite dans l'eau, on l'obtient bien cristallisée.

Elle fond à 175° sans se décomposer, et elle se sublime à 205° en se décomposant légèrement.

Elle ne fermente pas; elle ne réduit le tartrate cupropotassique que si elle est soumise pendant quelques instants à l'ébullition avec de l'eau légèrement acidulée.

L'acide sulfurique la dissout à froid. Traitée par un mélange d'acide azotique et d'acide sulfurique, elle se transforme en un produit nitré, fusible vers 30° à 35° et détonant par le choc.

Sa composition est représentée par la formule $C^{14}H^{14}O^{12}$ (en équivalents). Chauffée en vase clos à 120° avec un excès d'acide iodhydrique fumant, elle se dédouble, comme la dambonite, en éther méthyliodhydrique et en dambose. Mais la dambonite et la dambose qui en provient n'ont aucune action sur la lumière polarisée, tandis que la bornésite a un pouvoir rotatoire à droite qui est environ la moitié de celui

(1) *Chemical News*, t. XXIV, p. 147.
(2) *Comptes rendus*, t. LXXIII, p. 426.

Digitized by Google

du sucre de cannes. La dambose qu'elle fournit par son dédoublement n'agit pas sur la lumière polarisée.

L'auteur en conclut que la dambonite et la dambose doivent être considérées comme des dambosates de méthyle. Mais tandis que la dambonite et la dambose, dénuées du pouvoir rotatoire, correspondent aux formules $C^8H^8O^6$ et $C^6H^6O^6$, la combinaison de deux molécules de dambose paraît créer dans la bornésite un pouvoir rotatoire qui disparaît lorsque ce principe sucré se dédouble au contact des hydracides; par conséquent la formule de ce corps paraît devoir s'écrire $C^{14}H^{14}O^{12}$.

**Sur une paraffine d'un point de fusion très-élevé, par M. GALLETLY (1).**

Cette paraffine, trouvée dans un condensateur de forme spéciale servant à retenir l'huile brute de paraffine extraite du boghead, se distingue d'autres corps semblables, non pas par son analyse qui concorde avec la formule $n(CH^2)$, mais par sa densité qui est de 0,940, par sa solubilité dans la benzine à 18° qui est de 1/1000 seulement, enfin parce qu'elle fond à 86°. Elle ressemble à la cire d'abeilles. C'est le terme le plus élevé qu'on connaisse dans la série des paraffines. Le cérotène $C^{27}H^{54}$ fond à 57°, le mélène $C^{30}H^{60}$ à 62°.

Cette paraffine est plus rapidement attaquée par le chlore que le cérotène. Elle donne un corps noir huileux qui dégage, lorsqu'on le chauffe, des torrents d'acide chlorhydrique et une huile particulière.

Chauffée avec l'acide nitrique (D. = 1,4), cette paraffine est attaquée en une heure ou deux et convertie principalement en corps nitrés solubles dans les alcalis, comme dans le cas de la paraffine ordinaire dont l'attaque demande seulement un peu plus de temps. Le produit de celle-ci contient des acides gras (ac. butyrique, etc.), des acides de la série succinique et surtout une huile nitrée transparente, soluble dans l'acide nitrique chaud et dans les alcalis, donnant à la distillation de l'ammoniaque et des bases analogues à la pyridine sans traces d'aniline.

**Note sur l'hexachlorure de benzine, par M. Zach. HEYS (2).**

Ce corps se prépare sans difficulté par la méthode de Lesimple; il n'est pas accompagné de produits secondaires et se sépare facilement de l'excès de benzine par la distillation. Il cristallise dans la benzine

(1) *Chemical News*, t. XXIV, p. 18.
(2) *Zeitschrift für Chemie*, t. VII, p. 293 (1871), n° 10.

Digitized by Google

en cristaux monocliniques volumineux, incolores et transparents. Il fond exactement à 157°, ainsi notablement plus haut que ne l'indiquaient Mitscherlich (132°) et Laurent (135-140°). La potasse alcoolique bouillante le transforme en trichlorobenzine pure, bouillant à 207°.

M. Vohl a annoncé que l'acide nitrique fumant transforme à l'ébullition l'hexachlorure de benzine en aiguilles ou en tables cristallines; cette assertion n'est pas fondée, car l'hexachlorure n'est nullement attaqué dans ces circonstances, même lorsque l'acide nitrique est mélangé d'acide sulfurique. Cette inertie de l'hexachlorure est intéressante parce qu'elle montre que la facilité des composés aromatiques à former des corps nitrés disparaît lorsque les atomes de carbone ne sont plus unis par deux affinités.

Chauffé avec une solution alcoolique d'acétate de potassium, à 150°, l'hexachlorure de benzine donne du chlorure de potassium et une solution qui abandonne, par l'évaporation, de beaux cristaux incolores, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool bouillant, ne fondant ni ne s'altérant à 250°. En même temps il se sépare une petite quantité d'un produit liquide, probablement de la benzine trichlorée.

### Sur les acides sulfoconjugués de la benzine,
par M. H. ROSE (1).

De la nitrobenzine pure, préparée avec de la benzine cristallisée, fut mise en digestion avec de l'acide sulfurique fumant, et l'acide sulfoconjugué obtenu fut purifié en le transformant en sel barytique.

L'acide libre cristallise de sa solution aqueuse concentrée en masses lamelleuses limpides, déliquescentes. L'eau de cristallisation et le point de fusion (60-70°) n'ont pas pu être déterminés exactement. Il est soluble dans l'alcool, très-peu dans l'éther. Cet acide ainsi que ses sels ont une saveur amère.

*Sel barytique* $(C^6H^4(AzO^2)SO^3)^2Ba + H^2O$. Cristaux durs et jaunâtres, peu solubles dans l'eau froide, insolubles dans l'alcool.

*Sel de plomb* $(C^6H^4(AzO^2)SO^3)^2Pb + 2H^2O$. Mamelons blancs très-solubles dans l'eau bouillante, assez solubles dans l'eau froide, solubles dans l'alcool et précipitables par éther de la solution alcoolique.

*Sel de calcium.* Très-soluble dans l'eau bouillante; par un refroidissement rapide, il se dépose en lamelles brillantes, avec $3H^2O$; par un refroidissement lent, il cristallise en prismes volumineux, renfermant $2H^2O$. Sa solution alcoolique est précipitée par l'éther.

(1) *Zeitschrift für Chemie*, t. VII, p. 251 (1871), n° 8.

Digitized by Google

*Sel de cuivre.* Prismes verdâtres, très-solubles, renfermant $4H^2O$.

*Sel de potassium* $C^6H^4(AzO^2)SO^3K$. Lamelles brillantes ou aiguilles réunies en faisceaux, obtenues par le refroidissement de la solution aqueuse bouillante, concentrée ou étendue. Peu soluble dans l'eau froide et dans l'alcool.

*Sel de sodium.* Lamelles assez solubles dans l'eau et dans l'alcool bouillant; la solution alcoolique n'est précipitée que lentement par l'éther, à l'état cristallisé.

### Action du chloral sur l'aniline, par M. O. WALLACH (1).

Cette action a déjà été étudiée par M. Maumené (2). Les expériences de l'auteur sont en contradiction avec celles de M. Maumené. L'action est très-énergique; après le refroidissement, le produit se prend en une masse cristalline blanche.

Le corps produit, qui cristallise très-bien dans l'alcool, est une base soluble dans les acides, mais en se décomposant. Il est insoluble dans les alcalis, qui le décomposent à chaud en produisant une odeur analogue à celle du cyanure de phényle. Sa solution chlorhydrique donne avec le chlorure de platine de grandes lames brillantes.

La toluidine se comporte comme l'aniline et se dissout dans le chloral avec élévation de température, en produisant un corps qui peut s'obtenir en beaux cristaux.

Le chlorhydrate d'aniline réagit avec une grande énergie sur l'aldéhyde; la réaction est terminée au bout de quelques minutes. Il ne réagit au contraire pas à froid sur le chloral, et à chaud l'action est très-lente. Le mélange se colore en vert, et, par l'addition d'eau, il se sépare un chlorhydrate peu soluble d'une base incolore et cristallisable dans l'alcool. Cette base forme des sels jaunes peu solubles et est décomposée à froid par les alcalis avec séparation d'une huile à odeur de cyanure de phényle.

### Sur les acides bibrome- et nitrobibromophénylsulfureux, par M. R. DOUGLAS WILLIAMS (3).

Les cristaux de bibromobenzine (fusible à 89° et bouillant à 219°) se dissolvent lentement dans l'acide sulfurique fumant.

L'acide sulfoconjugué qui en résulte, isolé par l'action de l'hydro-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 668 (1871), n° 12.
(2) *Bulletin de la Société chimique*, t. XIII, p. 409.
(3) *Zeitschrift für Chemie*, t. VII, p. 302 (1871), n° 10.

Digitized by Google

gène sulfuré sur son sel de plomb, est en aiguilles soyeuses qui se transforment peu à peu en tables dures et volumineuses. Il est soluble dans l'eau, moins soluble dans l'alcool et encore moins dans l'éther ; il paraît fondre à 117°. D'après Schmitt il fond à 84-86° dans son eau de cristallisation ($2H^2O$).

Le *sel calcique* $(C^6H^3Br^2SO^3)^2Ca + 4H^2O$ est très-soluble et cristallisable en longues aiguilles rhomboïdales (?).

Le *sel d'argent* $(C^6H^3Br^2SO^3Ag)^2 + 3H^2O$ cristallise en aiguilles rhomboïdales (?) très-solubles, perdant facilement leur eau. Le *sel de plomb*, moins soluble, est en longues aiguilles hexagonales, ou en tables quadrangulaires, avec $3H^2O$. Le *sel barytique*, qui renferme $2H^2O$, est en lames quadrangulaires incolores, très-solubles. Le *sel potassique* cristallise en fines aiguilles rhomboïdales (?), avec $H^2O$ qu'elles perdent facilement. Le *sel de sodium* renferme 1 1/2 $H^2O$.

Cet acide, chauffé avec de l'acide nitrique fumant, donne le dérivé nitré $C^6H^2Br^2(AzO^2)SO^3OH$, qui est très-soluble. Ses sels, sauf celui de plomb, sont aussi très-solubles.

Le *sel potassique* cristallise avec 2 1/2 $H^2O$, en aiguilles incolores. Le *sel barytique* $(C^6H^2Br^2(AzO^2)SO^3)^2Ba + 2\ 1/2\ H^2O$ est en amas d'aiguilles. Le *sel de cuivre* s'obtient en mamelons cristallins renfermant $H^2O$. Le *sel de plomb* est en aiguilles rougeâtres, renfermant $2H^2O$.

Ces recherches font voir, dit l'auteur, que le brome n'est pas facilement remplacé par du métal dans l'acide nitrobibromophénylsulfureux.

**Sur l'acide dibromophénylsulfureux**, par **M. Ad. WŒLZ** (1).

L'auteur a préparé cet acide dans le but d'arriver à un phénol triatomique et à un acide tricarboné de la benzine. Ses observations confirment celles de M. D. Williams, sauf sur quelques points. Cet acide renferme 3 mol. d'eau de cristallisation ; il en perd 2 à 100° et le reste à 120°, en même temps que l'acide se décompose. L'acide hydraté fond à 97-98°.

Le *sel barytique* séché sur l'acide sulfurique est anhydre ; il cristallise en lamelles rhomboïdales peu solubles à froid.

Le *sel de calcium* $(C^6H^3Br^2SO^2O)^2Ca + 9H^2O$ est en aiguilles soyeuses efflorescentes. Le *sel de cuivre* est en lamelles brillantes vertes, très-efflorescentes et paraissant renfermer $14H^2O$.

Le *sel d'ammonium* cristallise de sa solution concentrée en aiguilles

(1) *Zeitschrift für Chemie*, t. VII, p. 353 (1871), n° 12.

Digitized by Google

ou, si l'évaporation est lente, en tables dures, très-solubles. L'eau de cristallisation n'a pas été déterminée.

L'auteur pense que cet acide est isomérique avec celui décrit autrefois par M. Schmitt.

Le sel potassique de cet acide a été fondu avec la potasse, mais on n'a obtenu qu'un produit amorphe brun, en petite quantité.

Pour obtenir l'acide tricarboné, le même sel de potassium a été chauffé avec du cyanure de potassium, dans un courant d'acide carbonique ; il s'est sublimé du sulfite et du sulfure d'ammonium et une petite quantité d'un produit huileux, dégageant de l'ammoniaque par l'action de la potasse alcoolique; la solution alcoolique laisse déposer peu à peu des aiguilles fusibles vers 112°, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et dans l'éther, et dont l'auteur n'a pas pu faire l'analyse, mais qu'il estime être un tricyanure. Le produit huileux, provenant de plusieurs opérations, a été traité pendant longtemps par la potasse alcoolique bouillante. Il se forme ainsi un acide cristallisable en petites aiguilles solubles dans l'eau bouillante. Le rendement est très-faible et l'auteur n'a pas pu étudier cet acide.

### Sur les oxydes de phényle et de diphényle, par M. W. HOFFMEISTER (1).

Ce Mémoire est un développement de deux notes publiées précédemment (2). Nous n'en extrairons que ce qui est nécessaire pour compléter ces deux notes. A la préparation de l'éther phénylique par l'action du phénol sur le sulfate de diazobenzol, l'auteur en ajoute une autre, par la distillation du benzoate de cuivre, opération déjà réalisée par MM. List et Limpricht. Le produit brut de cette distillation est chauffé avec de la soude et distillé avec de l'eau aussi longtemps que celle-ci entraîne des gouttes huileuses; on retrouve ainsi, combiné à la soude, environ les $^3/_7$ de l'acide benzoïque employé. L'huile est chauffée d'abord au bain-marie pour expulser la benzine, puis distillée. On obtient ainsi un produit distillant de 246 à 248° et se concrétant dans un mélange réfrigérant; ce produit ainsi solidifié, séparé de la partie restée liquide, fond à 27° ; c'est l'éther phénylique (dont le point de fusion a été indiqué à 148°, dans la précédente note, par suite d'une faute d'impression).

L'éther phénylique obtenu par ce procédé est moins pur, car il

(1) *Zeitschrift für Chemie*, t. VII, p. 191. Août 1871.
(2) *Bulletin de la Société chimique*, t. XIV, p. 170 et 403.

Digitized by Google

renferme du diphényle qui reste libre lorsqu'on traite le produit par l'acide sulfurique concentré, qui forme, avec l'éther phénylique, un acide sulfoconjugué décrit précédemment, ainsi que son sel de baryum. Son *sel de sodium* cristallise par refroidissement de sa solution en tables rhomboïdales microscopiques $C^{12}H^8O(SO^3)^2Na^2$. Le *sel d'argent* cristallise dans les mêmes circonstances en agrégations mamelonnées anhydres.

*Éther phénylique binitré* $C^{12}H^8O(AzO^2)^2$. Longues aiguilles soyeuses et jaunâtres, solubles dans l'alcool, la benzine et l'acide acétique, fusibles à 135° et distillables sans décomposition.

L'*éther diamidophénylique* a été obtenu par l'action de l'étain et de l'acide chlorhydrique sur l'éther binitré, en précipitant l'étain par $H^2S$, concentrant, ajoutant de l'ammoniaque et évaporant rapidement à sec. Il cristallise dans l'alcool en lamelles incolores, se colorant peu à peu à l'air humide et fondant à 185°. Il n'est pas distillable sans décomposition. Il donne un sulfate cristallisable en belles aiguilles, soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool.

*Éther phénylique bibromé* $C^{12}H^8Br^2O$. On l'obtient en ajoutant peu à peu du brome à l'éther phénylique dissous dans le sulfure de carbone, et faisant recristalliser dans l'alcool, d'où il se dépose en lamelles nacrées, incolores, groupées concentriquement. Il est soluble dans la benzine, l'acide acétique et l'éther. Il fond à 53-55° et bout à 360°.

*Oxyde de diphénylène.* Il donne facilement un acide sulfoconjugué, dont le sel barytique cristallise en aiguilles renfermant

$$C^{12}H^6O(SO^3)^2Ba + H^2O.$$

Il possède une belle fluorescence bleue.

*Oxyde de diphénylène binitré* $C^{12}H^6O(AzO^2)^2$. Poudre jaunâtre dense, cristallisable dans l'alcool qui n'en dissout que peu; l'éther et la benzine le dissolvent plus facilement. Il fond à 200° et se sublime en se décomposant en partie. Le dérivé amidé se colore rapidement à l'air.

*Oxyde de diphénylène bibromé* $C^{12}H^6Br^2O$. On le prépare comme l'éther phénylique bibromé; il cristallise dans l'alcool en lamelles incolores, fusibles à 185° et distillant sans décomposition.

### Nouveaux modes de formation d'hydrocarbures, par M. Fr. PFANNKUCH (1).

Par la distillation du phénate de potasse avec le benzoate, il se forme du carbonate de potasse et du diphényle. Par la distillation avec de

(1) *Journal für praktische Chemie*, nouv. sér., t. IV, p. 86 (1871), n° 11.

Digitized by Google

l'acétate de potasse, il se forme de même du *toluène* qui est mélangé d'un produit cristallisable, distillant à une température plus élevée.

L'éthylate de potassium distillé avec un benzoate donne de l'éthylebenzine. Pour diminuer la carbonisation du mélange, il est bon d'y ajouter du sable ou de la pierre ponce.

Lorsqu'on chauffe du phénate de potasse avec du succinate, il se produit entre autres du toluène et un produit cristallisable, doué d'une odeur très-agréable. Avec l'oxalate, on obtient du diphényle.

*Action du soufre sur les sels organiques.* Lorsqu'on distille du benzoate de baryte avec du soufre, on obtient, outre de la benzine, un mélange de deux corps cristallisables. C'est du tolane $C^{14}H^{10}$, mélangé de sulfure de tolane. Pour le purifier, on le distille sur du plomb très-divisé (précipité par le zinc, mélangé de sable fin et séché à l'abri de l'air), puis on le rectifie. Le tolane ainsi produit est formé d'après l'équation:

$$(C^6H^5COO)^2Ba + S = SO^4Ba + (C^7H^5)^2.$$

**Sur une nouvelle phénylène-diamine**, par **M. P. GRIESS** (1).

Lorsqu'on soumet à la distillation sèche les deux diamido-acides isomériques avec l'acide diamidobenzoïque que l'auteur a fait connaître (2), ils se décomposent d'après l'équation :

$$C^7H^8Az^2O^2 = CO^2 + C^6H^8Az^2.$$

Quel que soit l'acide qu'on emploie, la base $C^6H^8Az^2$ est la même; elle est facilement soluble dans l'eau bouillante; une solution aqueuse chaude l'abandonne pendant le refroidissement sous la forme de cristaux blancs, ou de petites tables ou feuilles rectangulaires légèrement colorées en rouge. Elle est très-soluble dans l'alcool et dans l'éther, même à froid. Elle fond à 99° en une huile jaunâtre, bouillant à 252°.

Cette base (3) diffère des deux phénylène-diamines découvertes par M. Hofmann, tout en ayant la même composition. Voici les caractères de ces différents composés :

| | Point de fusion. | Point d'ébullition. |
|---|---|---|
| α) Phénylène-diamine (Hofmann) | 63° | 287° |
| β) Phénylène-diamine (Hofmann) | 140 | 267 |
| Nouvelle phénylène-diamine | 99 | 252 |

Le *sulfate* de la nouvelle base cristallise en petites feuilles nacrées,

(1) *Journal für praktische Chemie*, nouv. sér., t. III, p. 143 (1871).
(2) *Bulletin de la Société chimique*, t. XIII, p. 248.
(3) *Répertoire de Chimie pure*, t. V, p. 571.

Digitized by Google

facilement solubles dans l'eau bouillante, peu solubles dans l'eau froide. Desséché entre des doubles de papier joseph, il présente la composition $C^6H^4(AzH^2),SH^2O^4 + 1\,1/2H^2O$. L'eau de cristallisation est éliminée à une température un peu supérieure à 100°.

Le *sel double de platine* se dépose sous la forme de petites aiguilles brun-rouge, lorsqu'on ajoute du perchlorure de platine à la solution chlorhydrique de la base.

Une solution chlorhydrique moyennement étendue de la nouvelle phénylène-diamine, additionnée d'une solution concentrée de perchlorure de fer, laisse déposer immédiatement de belles aiguilles rouge rubis du chlorhydrate d'une nouvelle base dont la formule est sans doute $C^{12}H^{10}Az^4$ et qui se forme en vertu de l'équation

$$2(C^6H^8Az^2) + O^3 = C^{12}H^{10}Az^4 + 3H^2O.$$

Si on ajoute de l'ammoniaque à une solution aqueuse bouillante du chlorhydrate, la base se précipite sous la forme d'aiguilles microscopiques d'un jaune vif, presque entièrement insolubles dans tous les véhicules neutres.

### Action des sulfites sur quelques combinaisons diazoïques, par MM. Ad. STRECKER et P. RŒMER (1).

Le nitrate de diazobenzol se dissout dans le sulfite acide de potassium, avec élévation de température, dégagement de $SO^2$ et coloration rouge-orange. Par l'évaporation, la liqueur se prend en une bouillie cristalline renfermant un sel de potassium qu'on peut faire recristalliser. Ce sel, qui renferme 7,8 % d'eau (1 moléc.), a pour composition, après dessiccation à 120°, $C^6H^7Az^2SO^3K$.

$$C^6H^4Az^2.AzHO^3 + 2HKSO^3 + H^2O = C^6H^7Az^2SO^3K + KAzO^3 + SO^4H^2.$$

C'est l'acide sulfurique formé qui provoque le dégagement d'acide sulfureux.

Ce sel est peu soluble dans l'eau froide, insoluble dans l'alcool. Chauffé avec de la chaux sodée, il ne fournit ni ammoniaque ni aniline. L'acide nitrique bouillant en sépare le soufre à l'état d'acide sulfurique.

Le *sel de baryum*, obtenu par double décomposition, renferme $(C^6H^7Az^2SO^3)^2Ba$, plus de l'eau de cristallisation qui se dégage à 115°. Il se sépare, par refroidissement, en cristaux incolores.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 784 (1871), n° 14.

Digitized by Google

Le sel potassique réduit le nitrate d'argent, mais la solution filtrée renferme un sel d'argent cristallisable en lames jaunes. Les sels de cuivre et de mercure sont également réduits.

L'*acide diazobenzolsulfureux* se dissout de même dans le sulfate de potassium, et l'on obtient un sel potassique très-soluble qu'on ne peut guère séparer, par cristallisation, des sels qui l'accompagnent. L'acide libre de ce sel s'obtient en traitant le produit par un excès de HCl, reprenant par l'eau bouillante ou par l'alcool faible. L'acide cristallise ainsi en aiguilles ou en lamelles incolores, anhydres, à réaction acide, peu solubles dans l'eau froide, très-solubles à l'ébullition, moins solubles dans l'alcool. Il renferme $C^6H^3Az^2SO^3$. Il se forme d'après l'équation

$$C^6H^4Az^2SO^3 + 2HKSO^3 + 2H^2O = C^6H^3Az^2SO^3 + SO^4K^2 + SO^4H^2$$

La chaux sodée ne sépare que la moitié de l'azote à l'état d'ammoniaque; l'acide nitrique bouillant n'en sépare pas le soufre à l'état d'acide sulfurique.

Le *sel barytique* $(C^6H^7Az^2SO^3)^2Ba$ forme de longs cristaux aciculaires, renfermant 15 % d'eau qu'ils perdent à 115°.

Le *sel de plomb* est en petits cristaux blancs, renfermant $2H^2O$.

Ces sels sont isomériques avec ceux obtenus par le nitrate de diazobenzol.

L'acide libre réduit les sels d'argent et de mercure.

**Sur un chloronitrophénol isomérique**, par **M. A. FAUST** (1).

Des quantités égales de phénol et d'acide sulfurique furent chauffées au bain-marie, le produit fut saturé de chlore, puis versé dans de l'acide azotique de 1,33 de densité. Les chloronitrophénols ainsi obtenus furent transformés en sels potassiques et séparés par cristallisation. On obtint ainsi deux dichloronitrophénols connus et un dinitrochlorophénol fusible à 111°, identique avec celui décrit par MM. Faust et Saame. Ce dichloronitrophénol se produit aussi par l'action du chlore sur le dinitrophénol fusible à 114°, ainsi que par réduction de l'acide picrique, transformation de l'amidodinitrophénol en combinaison diazoïque et action de HCl sur cette dernière.

Ce dinitrochlorophénol (β), traité par le sulfure ammonique, fournit après évaporation au bain-marie et traitement du résidu par HCl étendu et bouillant, de courtes aiguilles jaunâtres, se colorant en brun, et qui constituent le *chlorhydrate de β-amidonitrochlorophénol*.

(1) *Zeitschrift für Chemie*, t. VII, p. 338 (1871), n° 11.

Digitized by Google

$C^6H^3Cl(AzH^2)(AzO^2)O.HCl$. Le *sulfate*, qui est aussi assez soluble, cristallise en lamelles jaunes et brillantes. Ce sulfate, traité par du carbonate de baryte, donne de fines aiguilles foncées et solubles du *sel de baryte* $(C^6H^2Cl(AzH^2)(AzO^2)O)^2Ba + 4H^2O$.

*β-Chloronitrophénol* $C^6H^4Cl(AzO^2)O$. Il s'obtient à l'aide du sulfate précédent, par la méthode de Griess. Il cristallise dans l'eau bouillante en aiguilles opalines, et se dépose en partie à l'état d'une huile qui se concrète peu à peu. Il est soluble dans l'éther, le chloroforme, l'alcool, d'où il ne cristallise que difficilement. Il fond à 111° (comme le dinitrochloro-phénol). Son *sel potassique* $C^6H^3(AzO^2)ClOK + H^2O$ est en petites aiguilles brunes solubles. Le *sel de baryte* cristallise en aiguilles jaunes $(C^6H^3(AzO^2)ClO)^2Ba + 7H^2O$. Le sel d'argent cristallise en aiguilles aplaties d'un brun cuivré, assez peu solubles dans l'eau.

Le *chlorhydrate d'amidochlorophénol* $C^6H^4Cl(AzH^2O).HCl$, obtenu par réduction du chloronitrophénol, constitue des lamelles jaunâtres facilement solubles.

### Sur l'acide oxypicrique ou styphnique, par M. J. SCHREDER (1).

Nous avons déjà indiqué les résultats principaux de l'auteur (2). Voici le résumé de son mémoire détaillé :

Un examen comparé de la trinitrorésorcine et de l'acide styphnique montre leur parfaite identité. La forme cristalline est la même : prismes hexagonaux pyramidés et basés. Les déterminations cristallographiques ont été faites par M. Ditscheiner.

*Triamidorésorcine.* La trinitrorésorcine est vivement attaquée par l'étain et l'acide chlorhydrique ; on obtient un liquide épais, rougeâtre ; si elle était d'un vert brun, il faudrait continuer la réduction. Par le refroidissement, il se dépose des prismes déliés qu'on recueille sur une plaque poreuse, et qu'on redissout dans une très-petite quantité d'eau pour les précipiter de nouveau par HCl. Finalement, on les lave à l'alcool et les sèche dans le vide.

Ces cristaux renferment $C^6H(OH)^2(AzH^2)^3.3HCl + SnCl^2 + H^2O$. Ils sont incolores et se décomposent déjà au bain-marie ; leur solution aqueuse s'oxyde à l'air en rougissant. Si l'on précipite l'étain par $H^2S$, on obtient le chlorhydrate de triamidorésorcine en aiguilles mamelonnées, jaunâtres, solubles dans l'eau, précipitables par HCl. Ce sel

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLVIII, p. 244. Mai 1871.
(2) *Bulletin de la Société chimique*, t. XV, p. 243.

Digitized by Google

rougit à l'air et se décompose à 100°. L'ammoniaque produit dans sa solution une coloration jaunâtre, devenant rapidement brune et verte, puis en sépare de fines aiguilles d'un éclat métallique, d'un gris vert, qui constituent l'amidodiimido-résorcine. La potasse produit une coloration jaunâtre devenant bientôt d'un bleu foncé à l'air.

*Amidodiimido-résorcine.* Elle se forme par l'action du chlorure ferrique ou de l'air sur la triamidorésorcine. Lorsqu'on ajoute du chlorure ferrique à une solution de chlorhydrate de triamidorésorcine, elle devient rouge cerise et laisse déposer, soit spontanément, soit par addition de HCl, des aiguilles d'un rouge foncé, à éclat métallique bleu. On peut aussi obtenir celles-ci en faisant simplement passer un courant d'air dans la solution du chlorhydrate de triamidorésorcine jusqu'à coloration rouge foncé. Ces cristaux sont le chlorhydrate d'amidodiimidorésorcine.

$$C^6H^7Az^3KCl = C^6H\begin{cases}(OH)^2\\AzH\\AzH\\AzH^2.HCl\end{cases}>$$

Ce sel n'est pas très-soluble dans l'eau froide ; par l'évaporation de sa solution, il se sépare une substance brune ; mais par l'évaporation dans le vide, on obtient des aiguilles étroites de 5 à 6 millim. de longueur. La couleur rouge de la solution devient bleu foncé par les alcalis. L'ammoniaque ajoutée à ce sel, délayé dans un peu d'eau, le transforme en *amidodiimidorésorcine* libre $C^6H(OH)^2Az^2H^2.AzH^2 + H^2O$. Celle-ci est à peine soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool et dans l'éther, soluble dans la potasse avec une belle coloration bleue. Elle possède un éclat métallique d'un vert foncé. Desséchée, elle se présente en amas d'aiguilles feutrées, perdant encore de leur poids à 100° en perdant leur éclat et en devenant bleues.

L'extrait de sapin, qui fournit l'acide styphnique par l'action de l'acide nitrique, donne une quantité abondante de résorcine, mais en même temps il se forme une autre combinaison bien cristallisée, précipitable par les sels de plomb et dont quelques traces suffisent pour produire avec le chlorure ferrique une coloration rouge intense.

### Sur deux modifications de la benzophénone, par M. Th. ZINCKE (1).

L'auteur a obtenu par l'oxydation du diphénylméthane un produit ayant la composition de la benzophénone (2). Ce produit se prend par

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 576 (1871), n° 11.
(2) *Bulletin de la Société chimique*, t. XV, p. 264.

Digitized by Google

le froid en une masse cristalline, fusible à 26 - 26°5 et distillant à 300°, en donnant un liquide limpide dont la cristallisation se fait lentement en produisant des cristaux isolés qui augmentent peu à peu de volume. Ces cristaux paraissent être des prismes monocliniques. Ils renferment $C^{13}H^{10}O$; ils sont solubles dans l'alcool et dans l'éther, qui les abandonnent à l'état liquide.

La benzophénone ordinaire, au contraire, obtenue par la distillation du benzoate de chaux, fond à 48-49° et cristallise dans le système rhombique. Cette différence ne pouvait guère être attribuée à une isomérie proprement dite. En réalité, le nouveau produit obtenu par l'auteur résulte d'une isomérie physique. C'est une modification instable de la benzophénone ; en effet, elle ne tarde pas à changer de nature et à se transformer en cristaux rhombiques fusibles à 46°, qui caractérisent la benzophénone ordinaire ; cette transformation est immédiate au contact d'un cristal de benzophénone ordinaire.

La modification monoclinique s'obtient aussi en redistillant les produits supérieurs de la préparation de l'acétone méthylphénylique.

De semblables isoméries physiques paraissent, du reste, être assez fréquentes ; c'est le cas, par exemple, pour les deux alcools stilbéniques.

### Recherches sur les éthers benzyliques, par M. Fr. SINTENIS (1).

Les éthers benzyliques (méthyle, éthyle et phénylbenzyliques), soumis à l'action du chlore ou du brome à froid ou à chaud, ne donnent pas de dérivés de substitution, et ce n'est qu'en se plaçant dans des conditions toutes spéciales qu'on a pu obtenir des dérivés substitués de l'éther phénylbenzylique.

Lorsqu'on traite à froid l'éther méthylbenzylique $C^6H^5CH^2OCH^3$ par du chlore sec, on obtient comme produit de décomposition de l'essence d'amandes amères $C^6H^5COH$, du chlorure de méthyle et de l'acide chlorhydrique. A chaud, on obtient du chlorure de benzoyle $C^6H^5COCl$ et du chlorure de méthyle. En opérant à froid sur l'éther éthylebenzylique en présence d'iode, il se forme de l'essence d'amandes amères chlorée $C^6H^4ClCOH$ et de l'iodure d'éthyle.

L'éther phénylbenzylique $C^6H^5CH^2OC^6H^5$, que MM. Lauth et Grimaux (2) ont obtenu par l'action du phénate de potassium sur le chlo-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 697 (1871), n° 13. — *In extenso*: *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXI, p. 329; mars 1872.

(2) *Bulletin de la Société chimique*. Nouv. sér., t. VII, p. 107.

Digitized by Google

rure de benzyle, bout à 286-287° et fond à 38-39°. Traité par le chlore ou le brome à froid, il donne du trichlorophénol (fusible à 57-58°) ou du tribromophénol (fusible à 95°) et du chlorure ou du bromure de benzyle. Ce dédoublement est probablement dû à l'action de l'acide chlorhydrique formé dans la première phase de la réaction ; il est analogue à celui qu'éprouve l'anisol sous l'influence de l'acide iodhydrique. En effet, l'éther phénylbenzylique fournit du chlorure de benzyle et du phénol lorsqu'on le chauffe avec HCl concentré. On peut empêcher cette saponification en neutralisant par l'oxyde de mercure l'acide chlorhydrique formé ; ce procédé a déjà été employé par M. Hlasiwetz pour préparer les dérivés iodés du phénol.

On ajoute peu à peu du brome à une solution alcoolique de l'éther, tenant de l'oxyde de mercure en suspension. Le mélange s'échauffe et, après le refroidissement, il se sépare une huile qu'on lave à l'alcool et qu'on dissout dans de l'éther. Après expulsion de l'éther, il reste une masse solide qu'on fait recristalliser dans l'alcool bouillant. On obtient ainsi des aiguilles blanches, insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool froid, solubles dans l'alcool bouillant et dans l'éther, inattaquables par la soude et fusibles à 59-59°,5. C'est le dérivé monobromé $C^{13}H^{11}OBr = C^6H^5.CH^2O.C^6H^4Br$.

Le dérivé chloré $C^6H^5.CH^2O.C^6H^4Cl$ s'obtient de même en longues aiguilles fusibles à 71-71°,5.

L'auteur espère, par le même procédé, pouvoir obtenir les dérivés de substitution des autres éthers benzyliques.

**Recherches sur les dérivés de l'acide β-parabromocrésylsulfureux, par M. Fred.-C.-G. MUELLER (1).**

*Amide de l'acide orthocrésylsulfureux.* Cette amide, dont la formation a déjà été indiquée (2), fond à 91-92° ; déposée de sa solution concentrée froide, elle est en cristaux plumeux ; au contraire, si elle cristallise à 30°, elle forme des tables limpides et volumineuses. C'est évidemment l'amide de l'acide *ortho*, car celle de l'acide *méta* fond à 140° et le chlorure correspondant à 68-69°. (Dans la note antérieure de MM. Huebner et Mueller, l'acide correspondant à cette amide est envisagé comme l'acide *méta*. On voit que l'histoire de tous ces dérivés est loin de se débrouiller.)

*Acide β-nitro-parabromocrésylsulfureux.* Cet acide, obtenu par l'ac-

(1) *Zeitschrift für Chemie*, t. VII, p. 299 (1871), n° 10.

(2) Voyez *Bulletin de la Société chimique*, t. XV, p. 248.



Digitized by Google

tion de l'acide nitrique sur l'acide β-parabromocrésylsulfureux, est soluble dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther, et cristallise par évaporation sur l'acide sulfurique en aiguilles étoilées très-déliquescentes. Sa saveur est très-amère. Ses sels sont solubles et cristallisent bien, sauf le sel de calcium, mais les cristaux sont toujours très-petits. L'examen microscopique de ces sels montre qu'ils ne sont pas mélangés à des isomères. Le *sel barytique* $(C^6H^2Br(AzO^2).CH^3SO^3)^2Ba + 2H^2O$ cristallise en mamelons durs ou en aiguilles étoilées. Le *sel de plomb* cristallise par refroidissement en petits cristaux ayant la forme de navettes, renfermant $2H^2O$. Le *sel de potassium* est anhydre et cristallise de même. Le *sel de sodium*, moins soluble que les précédents, est en faisceaux d'aiguilles renfermant $H^2O$.

**Action du perchlorure de phosphore sur l'acide orthobromobenzoïque**, par **M. Fred.-C.-G. MUELLER** (1).

La réaction se passe d'une manière très-nette. Le *chlorure de bromobenzoyle* produit est un liquide dense, limpide, très-réfringent, bouillant à 239° (non corrigé), décomposable par l'eau. Ce chlorure fut traité en tube scellé par un excès de perchlorure de phosphore, à 200°, dans l'espoir de produire la réaction

$$C^6BrH^4COCl + PCl^3Cl^2 = C^6BrH^4Cl^3 + PCl^3O.$$

Le produit de la réaction commence à bouillir à 110°, puis le thermomètre monte peu à peu à 239°. La décomposition a donc été plus profonde, car le produit attendu devrait distiller à une température bien plus élevée. Il est probable que par l'action du chlorure de phosphore le brome a été éliminé ; en effet, on remarque qu'une portion de celui-ci est mis en liberté.

**Sur l'oxydation des acides crésylsulfureux**, par **M. Ira REMSEN** (2).

L'acide crésylsulfureux brut, qui renferme les acides *ortho* et *méta*, fut traité par un mélange de bichromate de potasse et d'acide sulfurique au bain-marie ; après que le dégagement de gaz eut cessé, on neutralisa par de la craie, on précipita l'excès d'acide chromique par de la baryte et l'on évapora à sec le liquide filtré. Il resta une masse saline blanche qui fut traitée par l'alcool, après addition d'acide sulfu-

(1) *Zeitschrift für Chemie*, t. VII, p. 301 (1871), n° 10.
(2) *Zeitschrift für Chemie*, t. VII, p. 297 (1871), n° 10.

Digitized by Google

rique. On obtint ainsi un acide identique avec l'acide parasulfobenzoïque, ainsi qu'un autre acide dont le sel barytique est plus soluble et qui cristallise mal; ce second acide est sans doute l'acide orthosulfobenzoïque. Les sels potassiques de ces acides donnent, par la fusion avec la potasse, de l'acide paraoxybenzoïque, en même temps que de l'acide salicylique; ce dernier résulte sans doute de l'acide crésylsulfureux non oxydé.

Le *parasulfobenzoate acide de sodium* est facilement soluble et cristallise en prismes brillants groupés en étoiles. Le *sel barytique neutre* est plus soluble que le sel acide et cristallise en aiguilles mamelonnées. Le *sel calcique neutre* est une poudre amorphe un peu plus soluble à froid qu'à chaud.

L'acide libre est très-soluble et cristallise de ses solutions concentrées en belles aiguilles incolores, non déliquescentes et fusibles à 200°.

**Remarques sur différentes combinaisons de la série aromatique, par MM. A. ENGELHARDT et P. LATSCHINOW (1).**

*Préparation du diphényle.* On prépare d'abord de la benzine bromée. avec 780 gr de benzine, 25gr d'iode et 1256gr de brome; la réaction se passe tranquillement et ce n'est que vers la fin qu'on chauffe pendant quelque temps au bain-marie; on lave ensuite avec de la soude caustique, on dessèche sur du chlorure de calcium et on distille. Ce qui passe au-dessous de 159° est lavé avec de la potasse caustique, desséché et soumis pendant quelque temps à l'action de l'acide carbonique pour enlever les dernières traces d'eau et d'acide bromhydrique. Ensuite on verse ce mélange de $C^6H^5Br$ et $C^6H^6$ dans une cornue, on ajoute 170gr de sodium en menus morceaux, et on chauffe doucement si la réaction ne s'établit pas d'elle-même; lorsqu'elle est engagée, on refroidit avec soin; enfin, on soumet à la distillation. Dans la cornue, il reste du bromure de sodium et un corps noir insoluble dans l'eau, soluble en partie dans la benzine. Ce corps est insoluble dans l'alcool, fusible à chaud, et se volatilise lorsqu'on chauffe davantage. C'est sans doute une benzine polyphénylée. La partie volatile se scinde, lorsqu'on rectifie, en benzine, en diphényle et en un liquide qui se concrète en se refroidissant. Ce liquide n'est pas volatil et se décompose par la chaleur. Les 780 gr. de benzine ont fourni 120 gr. de diphényle purifié.

*Acide diphénylsulfureux* $C^{12}H^9(SO^3H)$. On fait chauffer 50 grammes de diphényle avec 70 grammes de $H^2SO^4$ au bain de sable, jusqu'à ce

(1) *Zeitschrift für Chemie*, t. VII, p. 259 (1871), n° 9.

Digitized by Google

qu'il y ait un dégagement d'eau et de diphényle ; on étend d'eau, on sépare l'excès de diphényle et on sature incomplétement par le carbonate de potasse. Pendant le refroidissement, il cristallise d'abord du diphénylsulfite de potasse, puis des mélanges de celui-ci et de diphényldisulfite, et à la fin du disulfite pur.

Le *sel de potasse* $C^{12}H^9SO^3K + HO^2$ est peu soluble dans l'eau à froid, plus soluble à chaud. Par le refroidissement la solution se prend en une bouillie, formée d'aiguilles très-fines agglomérées en boules. Par le repos, ces dernières se transforment en petites sphères amorphes.

*Sel de baryum* $(C^{12}H^9SO^3)^2Ba$. Lamelles solubles dans l'eau bouillante.

*Sel de calcium* $(C^{12}H^9SO^3)^2Ca$. Il cristallise dans l'eau bouillante en lamelles déliées et brillantes.

Ces sels se scindent, lorsqu'on les chauffe, en ceux de l'acide disulfureux et en diphényle.

L'acide diphényldisulfureux $C^{12}H^8(SO^3H)^2$ se produit lorsque, dans la préparation précédente, on emploie un excès d'acide sulfurique. Le sel de potassium avec $2\ ^1/_2\ H^2O$ constitue de grandes lames cristallines. Sa solution est précipitée par le chlorure de baryum. Le chlorure de calcium la précipite à chaud seulement.

Lorsqu'on chauffe du disulfite de potassium sec et du cyanure de potassium, il se produit un corps blanc, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool bouillant et y cristallisant en aiguilles déliées. Sa formule est sans doute $C^{12}H^8(CAz)^2$. Si on fait bouillir ce composé avec une solution alcoolique de potasse, il se dégage de l'ammoniaque et il se produit un sel soluble $(C^{12}H^8.[CO^2K]^2)^2$.

Lorsqu'on fond le diphényldisulfite de potassium avec trois fois son poids de potasse caustique, qu'on fait dissoudre dans l'eau et qu'on précipite par l'acide chlorhydrique, il se forme un dépôt volumineux formé de petites lames infusibles, insolubles dans l'alcool, solubles dans la potasse et l'ammoniaque. Ce corps est probablement $C^6H^4(SO^3K).C^6H^4(HO)$. Si on le soumet à la distillation, il donne le *phénol* $C^{12}H^8(HO)^2$, qui est soluble dans l'alcool bouillant et y cristallise. Traité par le toluène chloré, il fournit l'éther $C^{12}H^8(C^7H^5O)^2$ insoluble dans la potasse, soluble dans le xylène bouillant et cristallisant par le refroidissement.

*Acide α-thymolsulfureux bromé.* En ajoutant successivement 16 grammes de brome à une solution froide de 26 grammes de α-thymolsulfite de potassium, on voit celui-ci se dissoudre. La liqueur trouble dépose, lorsqu'on la chauffe au bain-marie, un peu d'huile jaune (thymol

Digitized by Google

bromé?); on la sature avec du carbonate de potasse et on concentre; il se forme alors de longues aiguilles du sel $C^{10}H^{12}Br(SO^3K)O + 1^1/_2H^2O$, qui est très-soluble dans l'eau à chaud, moins à froid. Sa dissolution aqueuse l'abandonne sous forme de grandes aiguilles.

Le *sel de baryum* $(C^{10}H^{12}BrSO^3)^2BaO^2$ obtenu par double décomposition, ou directement, est peu soluble dans l'eau froide, assez soluble dans l'eau bouillante et cristallise en aiguilles soyeuses déliées.

*Dinitrothymol préparé par l'acide α-thymolsulfureux.* Lorsqu'on ajoute un peu d'acide azotique à une solution aqueuse de $\alpha C^{10}H^{13}(SO^3K)O$ et qu'on chauffe au bain-marie, il se dépose une huile rouge qu'on lave à l'eau : l'huile forme avec l'ammoniaque un sel cristallisable dans l'eau additionnée d'un peu d'ammoniaque, en aiguilles orangées, très-solubles dans l'eau bouillante chargée d'un peu d'ammoniaque, donnant, avec une solution de chlorure de baryum concentrée, un précipité jaune qui cristallise dans l'eau bouillante en petites aiguilles rouges brillantes : $C^{10}H^{11}(AzO)^2BaO + 1^1/_2H^2O$,

L'α-thymolsulfite de baryum en solution, chauffé au bain-marie avec de l'acide nitrique, laisse déposer du sulfate de baryum et du dinitrothymol qu'on sépare par l'ammoniaque. On a, en effet,

$$(C^{10}H^{13}O.SO^3)^2Ba + 4HAzO^3 = 2C^{10}H^{12}(AzO^2)^2O + BaSO^4 + H^2SO^4.$$

*Oxydation du thymol.* Suivant M. Lallemand, il se formerait une quinone $C^{12}H^{16}O^2$ lorsqu'on oxyde le thymol. Pour vérifier cette assertion, les auteurs ont traité une solution d'acide α-thymolsulfurique par un mélange de bichromate de potasse et d'acide sulfurique; il se forme du thymoïle qui a été transformé en thymoïlol; en même temps se produit de l'acétone, ce que l'on comprend, car il a été démontré précédemment que le thymol est de l'orthocrésylol. La quinone obtenue appartiendrait donc à la série crésylique.

*Sur l'acide chrysanisique.* L'acide nitranisique traité par un mélange d'acides azotique et sulfurique donne, outre les di- et trinitranisol, quatre acides : l'acide chrysanisique, l'acide dinitrophtalique, l'acide picrique et un acide *x*.

Les deux premiers restent insolubles lorsqu'on reprend par l'eau le produit de la réaction évaporé au bain de sable; les deux derniers se dissolvent.

L'*acide chrysanisique* $C^7H^4Az^2O^6$ est très-peu soluble dans l'eau froide et cristallise dans l'eau bouillante en fines aiguilles. Il est précipité de la solution bouillante du sel ammoniacal par l'acide azotique en lamelles brillantes jaune d'or. Le sel ammoniacal cristallise en prismes minces ou en aiguilles brillantes brun clair. Le sel de baryum

Digitized by Google

est peu soluble dans l'eau froide, et cristallise de l'eau bouillante en aiguilles déliées orangé clair.

L'*acide dinitrophtalique* (ou un isomère de celui-ci) $C^8H^4(AzO^2)^2O^4$ est aussi peu soluble dans l'eau que l'acide chrysanisique. Il cristallise dans l'eau bouillante en petites tables rhombiques incolores. Le sel ammoniacal est assez soluble dans l'eau et cristallise en aiguilles jaunes déliées, groupées en étoiles. Le sel de baryum $C^8H^2(AzO^2)^2BaO^4$ est presque insoluble dans l'eau bouillante et peut être obtenu par précipitation.

L'acide *x* est plus soluble dans l'eau que les acides chrysanisique et dinitrophtalique. Son sel ammonical est aussi soluble que le picrate d'ammoniaque et cristallise en petites feuilles. Le sel de baryum est peu soluble et cristallise en petits filaments jaunes, microscopiques.

### Sur la constitution de l'acide chrysanisique, par M. H. SALKOWSKI (1).

L'auteur a montré récemment que l'acide azoteux transforme l'acide chrysanisique en un acide de la composition de l'acide dinitroxybenzoïque. Les sels suivants montrent que cet acide est bibasique.

| | |
|---|---|
| Sel monopotassique | $C^6H^2(AzO^2)^2OHCOOK$. |
| Sel dipotassique | $C^6H^2(AzO^2)^2OKCOOK + 2H^2O$. |
| Sel monobarytique | $[C^6H^2(AzO^2)^2OHCOO]^2Ba + 5H^2O$. |
| Sel dibarytique | $[C^6H^2(AzO^2)^2OCOO.Ba]^2 + 7H^2O$. |

On n'a pas obtenu le sel monoargentique.

L'*éther* $C^6H^2(AzO^2)^2OHCOO(C^2H^5)$ s'obtient par l'action de HCl sur la solution alcoolique. Quand il est pur, il ne jaunit pas à la lumière et fond à 87°. Il donne un sel potassique très-stable

$$C^6H^2(AzO^2)^2OKCOO(C^2H^5)$$

et, par double décomposition, le sel argentique correspondant. Ces sels cristallisent de l'eau bouillante; les acides en séparent l'éther acide.

L'*éther neutre* $C^6H^2(AzO^2)^2.OCOO(C^2H^5)^2$ s'obtient en traitant le sel d'argent par l'iodure d'éthyle. Il forme des lamelles incolores, étroites et brillantes, fusibles à 59°. Il donne à froid avec la potasse alcoolique

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 652 (1871), n° 12.

Digitized by Google

une coloration rouge fuchsine qui se décompose à la longue en fournissant du dinitroxybenzoate de potasse.

*L'ammoniaque transforme cet éther neutre en acide chrysanisique ; inversement ce dernier donne par l'action des alcalis de l'acide dioxybenzoïque, avec dégagement d'ammoniaque.* Cette action, qui met hors de doute la présence du groupe $AzH^2$ dans l'acide chrysanisique (ou dinitramidobenzoïque), range ce dernier à côté de la picramide (1). Son caractère basique est masqué par la présence de deux groupes $AzO^2$ et d'un groupe carboxyle.

L'acide dinitrobenzoïque dérivé de l'acide chrysanisique est à l'acide oxybenzoïque dans les mêmes relations que l'acide picrique avec le phénol.

Reste à expliquer comment le groupe $AzH^2$ se produit dans la formation de l'acide chrysanisique et comment une substance amidée peut exister en présence d'une grande quantité d'acide azoteux, comme cela a lieu dans la préparation de l'acide chrysanisique. Ce second point s'explique par la présence d'une grande quantité d'acide nitranisique qui reste inaltérée. En réalité, l'acide chrysanisique est instable dans les circonstances qui lui donnent naissance. L'acide nitrique fumant et chaud le transforme après une demi-heure en acide picrique.

### Action de la potasse en fusion sur l'acide sulfobenzoïque, par M. Ira REMSEN (2).

Comme M. Barth, l'auteur a constaté qu'en effet l'acide oxybenzoïque *pur* donne de l'acide protocatéchique. Mais en même temps il a obtenu une plus grande quantité d'un autre acide, moins soluble et s'en séparant facilement par cristallisation. Il est en cristaux quadratiques volumineux, fusibles à 140° et ne donnant *pas de coloration* avec le chlorure ferrique. Quant à la constitution de l'acide protocatéchique, la question n'a pas changé et il faut admettre, ou bien qu'il se produit une transformation moléculaire, ou bien que les positions 1 et 3 admises dans l'acide oxybenzoïque et dans la pyrocatéchine ne sont pas les vraies, et c'est l'opinion de l'auteur.

(1) La formation de la *picramide* par le picrate d'éthyle a lieu facilement par l'action de $AzH^3$ en solution alcoolique. Le précipité, qui est cristallin, fond à 186-187°; il cristallise dans l'acide acétique en tables brillantes jaunes.

(*Note de l'auteur.*)

(2) *Zeitschrift für Chemie*, t. VII, p. 294 (1871), n° 10.

Digitized by Google

**Sur un nouveau mode de formation de l'acide thiohydrobenzoïque, par M. E. ADER (1).**

L'auteur, en préparant l'acide isophtalique d'après le procédé de M. V. Meyer (2), a obtenu de l'acide *thiohydrobenzoïque* à côté de l'acide isophtalique. Cet acide s'est formé par la réduction de l'acide sulfobenzoïque sous l'influence de l'hydrogène dégagé par le formiate de sodium :

$$C^6H^4\begin{cases}SO^3H\\COOH\end{cases} + 6H = 3H^2O + C^6H^4\begin{cases}SH\\COOH\end{cases}$$

Pour l'isoler, on décolore l'acide brut, préparé d'après le procédé de M. Meyer ; on le débarrasse d'un peu d'acide benzoïque par une ébullition prolongée avec de l'eau, on le transforme en sel de baryum et l'on dissout celui-ci dans beaucoup d'eau. Cette dissolution dépose, par l'évaporation, d'abord des flocons de thiohydrobenzoate de baryum et ensuite des aiguilles d'isophtalate.

L'acide thiohydrobenzoïque libre cristallise dans l'alcool en aiguilles microscopiques. Il est identique avec l'acide obtenu par M. Huebner dans l'action de l'hydrogène naissant sur le chlorure $C^6H^4\begin{cases}CO^2CCl\\COCCl\end{cases}$.

Il fond à 241° (non corr.) ; ses sels sont peu solubles dans l'eau : celui de sesquioxyde de fer constitue un précipité cristallin vert jaunâtre, le sel d'argent est amorphe, blanc et insoluble dans l'eau.

L'éther éthylique forme un sirop incristallisable, insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'alcool.

L'acide thiohydrobenzoïque ne paraît pas former de combinaison mercurique comme le font les mercaptans.

**Sur le bromobenzonitrile, par M. C. ENGLER (3).**

Le bromobenzonitrile, que l'auteur n'a pas pu obtenir par l'action du brome sur le benzonitrile, peut se préparer en partant de l'acide bromobenzoïque qu'on transforme en éther, puis en amide, enfin en nitrile.

*Ether bromobenzoïque* $C^6H^4Br.CO.OC^2H^5$. Il s'obtient par l'action de l'acide chlorhydrique sur une solution alcoolique bouillante d'acide

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 622 (1871), n° 11.
(2) *Bulletin de la Société chimique* [2], t. XIV, p. 321.
(3) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 707 (1871), n° 13.

Digitized by Google

bromobenzoïque, précipitant par l'eau, lavant, séchant et rectifiant. Liquide très-réfringent, bouillant à 259°.

L'*amide* $C^6H^4Br.CO.AzH^2$ se prépare en chauffant à 130-140°, pendant 24 heures, un volume de l'éther précédent, 1 vol. d'ammoniaque alcoolique et 2 vol. d'ammoniaque aqueuse; après évaporation de l'alcool à basse température, l'amide reste à l'état d'une masse cristalline. Elle cristallise dans l'alcool faible en lamelles nacrées peu solubles dans l'eau froide. Elle fond à 150° et se sublime sans décomposition.

Le *bromobenzonitrile* $C^6H^4Br.CAz$ s'obtient en distillant l'amide avec de l'anhydride phosphorique et répétant plusieurs fois ce traitement. C'est une masse cristalline blanche, fusible à 38° et restant facilement liquide jusqu'à 20°. Elle bout à 225°. Elle est soluble dans l'alcool et dans l'éther.

L'auteur a cherché à méthyler ce bromobenzonitrile par l'action de l'iodure de méthyle et du sodium; mais cette tentative a échoué, ainsi que les expériences tendant à y remplacer le chlore par du cyanogène.

**Action du sulfhydrate de potassium sur le chlorure de benzoyle, par M. A. WEDDIGE (1).**

Le produit principal de cette réaction n'est pas, comme on pouvait le croire, de l'acide thiobenzoïque, mais un corps neutre, cristallisable dans l'alcool en aiguilles d'un rouge pâle, ayant la composition et le caractère du sulfure de benzoyle, que MM. Liebig et Wœhler ont obtenu par l'action du sulfure de plomb sur le chlorure de benzoyle.

**Transformation de l'acide oxybenzoïque en acide protocatéchique, et constitution de ce dernier, par M. L. BARTH (2).**

L'auteur a établi par ses précédentes recherches que l'acide protocatéchique pouvait être obtenu à l'aide, soit de l'acide paraoxybenzoïque, soit de l'acide oxybenzoïque. M. Remsen ayant montré que son acide oxybenzoïque renfermait toujours un peu d'acide *para*, ce que reconnaît l'auteur, M. Fittig a attribué à ce mélange la production d'acide protocatéchique par l'acide oxybenzoïque. L'auteur a répété ses expériences avec l'acide oxybenzoïque pur en décomposant par la

(1) *Journal für praktische Chemie*, nouv. sér., t. IV, p. 59 (1871), n° 12.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLIX, p. 240. Août 1871. — *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 633 (1871), n° 12.

Digitized by Google

potasse son dérivé sulfoconjugué, et il a de nouveau obtenu de l'acide protocatéchique.

Avec l'acide paraoxybenzoïque, le rendement en acide protocatéchique est moindre qu'avec les acides sulfanisique, bromanisique et iodoparaoxybenzoïque, et il se forme en même temps un acide moins soluble, colorant les sels ferriques en rouge et sur lequel l'auteur se propose de revenir.

Si donc l'acide paraoxybenzoïque offre les positions 1 et 4 et l'acide oxybenzoïque 1 et 3, l'acide protocatéchique doit occuper les positions 1, 3, 4. M. Huebner, et tout récemment M. Friedburg, ont avancé que l'acide orthobromobenzoïque donne des dérivés isomériques par l'action de la potasse. L'auteur ne trouve pas cette assertion justifiée, car il ne se forme que de l'acide oxybenzoïque, avec des traces seulement d'acide salicylique. Quant à l'exemple de l'acide phénolmétasulfureux qui se transforme par l'ébullition de sa solution en acide *para*, il ne s'applique pas à l'action de la potasse fondue, qui donne toujours avec les composés *méta* de la pyrocatéchine et jamais de résorcine, qui appartient à la série *para*. M. Fittig n'admet pas les positions 1, 3, 4 dans l'acide protocatéchique, attendu que cet acide fournit toujours de la pyrocatéchine par la distillation sèche. L'auteur a également constaté ce fait et il a observé en outre que l'hydroquinone ne donne jamais de pyrocatéchine.

Si donc il n'y a pas une transposition d'atomes, il faut admettre, ou bien que l'acide oxybenzoïque présente les positions 1 et 2, ou bien que les deux hydroxyles de la pyrocatéchine occupent des positions voisines. L'hydroquinone serait alors 1, 3; rien du reste ne prouve qu'elle soit 1, 2.

### Sur les acides diméthyle- et diéthyle-protocatéchique, par M. Rod. KELLE (1).

Ces recherches avaient été entreprises par Malin et interrompues par sa mort; elles ont été reprises par l'auteur.

*Acide diméthyle-protocatéchique.* On chauffe à 140° un gramme d'acide protocatéchique avec 4 gr. d'iodure de méthyle, 1 gr. de potasse pure et de l'alcool méthylique. On filtre pour séparer l'iodure de potassium, on chasse l'alcool au bain-marie et l'on fait bouillir le résidu oléagineux avec de la soude faible. On neutralise ensuite par de l'acide sulfurique et l'on agite la liqueur filtrée avec de l'éther; enfin on fait cristalliser l'extrait éthéré dans l'eau. On obtient ainsi des aiguilles

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLIX, p. 240. Août 1871.

Digitized by Google

blanches, brillantes, anhydres, ne présentant plus avec le chlorure ferrique la coloration caractéristique de l'acide protocatéchique. C'est un acide monobasique, ayant pour composition $C^9H^{10}O^4 = C^6H^3\begin{cases}COOH\\OCH^3\\OCH^3\end{cases}$. Il fond à 170-171°. Ses sels de baryum, de sodium et d'argent ont été analysés. Le premier est en aiguilles longues et déliées, peu solubles dans l'eau froide; il renferme $6H^2O$, qu'il perd à 150°. Le sel d'argent est anhydre et se précipite en flocons blancs se colorant rapidement. Le sel de sodium est en mamelons cristallins renfermant $2H^2O$, qu'ils perdent à 100°.

Distillé avec la chaux, cet acide fournit une huile à odeur de vanille, bouillant de 210 à 215° et renfermant $C^6H^4(OCH^3)^2$. Ce composé colore le chlorure ferrique en vert, réduit le nitrate d'argent; il ne forme pas de combinaison cristallisée avec l'ammoniaque. Il est donc isomérique et non identique avec le créosol et le vératrol.

L'acide diméthyle-protocatéchique donne un dérivé bromé cristallisé en fines aiguilles.

*Acide diéthyle-protocatéchique* $C^6H^3\begin{cases}COOH\\(OC^2H^5)^2\end{cases}$. Il se prépare comme le précédent et forme également des aiguilles brillantes anhydres, fusibles à 149° et ne colorant pas le chlorure ferrique. Sa formule a été contrôlée par l'analyse des sels de baryum, de potassium et d'argent. Le premier renferme $3H^2O$ et cristallise en aiguilles; le second renferme $H^2O$, et le dernier est anhydre et très-altérable.

Le produit de la distillation avec la chaux ressemble à celui que fournit l'acide diméthylé; son point d'ébullition est plus élevé et son point de fusion n'a pas pu être déterminé. Ces produits, d'après leur mode de formation, doivent constituer la *pyrocatéchine diéthylée* et *diméthylée*.

### Synthèse de l'acide pipéronylique et nouveau mode de formation de l'aldéhyde protocatéchique,

par **MM. R. FITTIG** et **Ira REMSEN** (1).

Les recherches sur la constitution de l'acide pipérique et de ses dérivés tendent à assigner au pipéronal et à l'acide pipéronylique les formules



(1) *Zeitschrift für Chemie*, t. VII; p. 289 (1871), n° 10. Voir : *Bulletin de la Société chimique*, t. XII, p. 189, et t. XIII, p. 455. — Le mémoire complet des auteurs, comprenant la précédente note, se trouve dans les *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLIX, p. 129. Août 1871.

Digitized by Google

qui font du pipéronal l'aldéhyde méthylène-protocatéchique et de l'acide pipéronylique l'acide correspondant. Les auteurs ont tenu à vérifier synthétiquement cette manière de voir. A cet effet, ils ont chauffé dans un tube scellé, d'abord au bain-marie, puis à 140°, une molécule d'acide protocatéchique, 3 molécules de potasse et 1 1/2 molécule d'iodure de méthylène. Le produit fut repris par de l'alcool bouillant, et la solution alcoolique fut étendue d'eau et additionnée d'acide chlorhydrique, après qu'on l'eut fait bouillir avec de la potasse pour décomposer l'éther méthylénique qui avait pu se former. Il se précipita un corps brun amorphe, et la liqueur filtrée, privée d'alcool par la distillation, fournit des cristaux bruns, qui furent purifiés par plusieurs cristallisations et par traitement au noir animal, enfin par sublimation.

L'acide ainsi obtenu présente toutes les propriétés de l'acide pipéronylique; il fond à 227°; cristallisé dans l'eau après sublimation, il se présente en agrégations cristallines toutes particulières, ayant l'apparence d'écheveaux embrouillés.

Cette synthèse rend évidente la présence du groupe $\begin{matrix}-O\\-O\end{matrix}\!\!>\!CH^2$ dans l'acide pipéronylique.

Cette constitution rend compte de la production d'acide protocatéchique par l'action de l'eau sur l'acide pipéronylique : à 170°, il donne du charbon et de l'acide protocatéchique ; à 200°, du charbon, de l'acide carbonique et de la pyrocatéchine. Cette dernière décomposition est secondaire.

Le pipéronal devait se comporter d'une manière analogue. Lorsqu'on le chauffe avec de l'acide chlorhydrique étendu de 10 à 12 vol. d'eau, il se décompose à 200°. Il se sépare du carbone pur et la liqueur filtrée, qui est parfaitement limpide et incolore, donne par l'évaporation de l'aldéhyde protocatéchique. Ce sont les seuls produits de la réaction, qui est par conséquent très-nette et qui a lieu suivant l'équation :

$$C^6H^3\!\begin{matrix}O\\O\\CHO\end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix}H\\H\end{matrix} = C^6H^3\!\begin{matrix}OH\\OH\\CHO\end{matrix} + C$$

### Sur l'acide éthylène-protocatéchique,
par **MM. R. FITTIG** et **Th. MACALPINE** (1).

Les auteurs, pour obtenir l'homologue de l'acide méthylène-protocatéchique ou pipéronylique, ont fait agir 10$^{gr}$ de bromure d'éthylène

(1) *Zeitschrift für Chemie*, t. VII, p. 291 (1871), n° 10.

Digitized by Google

sur 3gr,5 d'acide protocatéchique, en présence de 4gr,5 de potasse solide. Avant de chauffer le tube, il faut le plonger à plusieurs reprises dans le bain-marie et l'agiter jusqu'à ce que la potasse soit dissoute à l'état d'une masse brune épaisse. Après cinq à six heures de chauffe au bain-marie, le tube renfermait des cristaux de bromure de potassium et un liquide coloré se prenant en masse par le refroidissement. Le produit fut repris par de l'alcool bouillant, porté à l'ébullition avec la potasse; puis, après distillation de l'alcool, par de l'eau additionnée d'acide chlorhydrique; la solution aqueuse fut alors agitée avec de l'éther qui, après avoir été évaporé, laissa l'acide éthylène-protocatéchique à l'état d'une masse brune qu'on purifia par le charbon, par cristallisation dans l'eau et par sublimation. L'analyse de ce produit conduisit à la formule

$$C^6H^3\begin{cases} O \\ O \\ OO.OH \end{cases} C^2H^4$$

Cet acide cristallise dans l'eau en cristaux incolores et confus; dans l'alcool en mamelons formés de petits prismes brillants. Il ressemble à l'acide pipéronylique; comme lui, il est presque insoluble dans l'eau froide, très-soluble dans l'alcool. Il fond à 133° et se sublime sans décomposition en prismes brillants.

Son *sel de calcium* est en cristaux peu solubles; le *sel de baryum* forme des cristaux volumineux paraissant appartenir au système rhombique. Sa solution donne avec le chlorure ferrique un précipité jaune.

### Sur les acides sulfosalicyliques isomériques, par M. Ira REMSEN (1).

L'action de l'acide sulfurique sur l'acide salicylique donne deux acides isomériques. L'acide sulfurique dissout à chaud l'acide salicylique; la masse saturée par le carbonate de chaux fournit le sel de potassium lorsqu'on précipite la solution filtrée par le carbonate de potasse. Par la concentration du sel potassique, décoloré par le charbon, on obtient d'abord de longs prismes jaunâtres du sel $C^7H^4O^6SK^2 + 2H^2O$. Ce sel, qui est sans doute celui décrit par Mendius, perd son eau à 190°; au-dessus de 200° il se décompose. Ses eaux mères fournissent d'autres cristaux, mélangés avec les précédents, et qui paraissent appartenir au système quadratique. Ce second sel est très-soluble et renferme $C^7H^4O^6SK^2 + 1\,1/2\,H^2O$; il perd son eau à 180° et commence à se dé-

(1) *Zeitschrift für Chemie*, t. VII, p. 296 (1871), n° 10.

Digitized by Google

composer à 190°. Ces deux sels sont évidemment isomériques, car leur nature ne change pas après plusieurs cristallisations. L'un d'eux fournira sans doute, par la fusion avec la potasse, l'acide oxysalicylique connu.

**Sur l'acide disulfobenzoïque et sur un nouvel acide dioxybenzoïque, par MM. L. BARTH et C. SENHOFER (1).**

En chauffant à 250° en tubes scellés de l'acide benzoïque avec de l'acide sulfurique et de l'anhydride phosphorique, les auteurs ont pu y introduire deux groupes $SO^3H$. Le produit brut, traité par l'eau, fournit après quelque temps des prismes volumineux et incolores, extrêmement déliquescents. Le nouvel acide sulfoconjugué fut purifié par la décomposition de son sel barytique par l'acide sulfurique. Sa solution fournit par l'évaporation dans le vide une masse cristalline très-hygroscopique, renfermant encore de l'eau à 130°, et ayant pour composition $C^6H^3\begin{cases}COOH\\SO^3H\\SO^3H\end{cases} + H^2O$.

Le *sel barytique acide* $C^6H^3.COOH.(SO^3)^2Ba + 2H^2O$ cristallise en aiguilles microscopiques. Le sel neutre est en petits prismes bien formés, renfermant $(C^7H^3S^2O^8)^2Ba^3 + 7H^2O$ et qui perdent leur eau à 160°.

*Sel de cuivre* $(C^7H^3S^2O^8)^2Cu^3 + 8\ 1/2\ H^2O$. Aiguilles microscopiques, d'un vert clair.

*Sel d'argent* $C^7H^3S^2O^8Ag^3 + 2H^2O$. Précipité cristallin blanc, noircissant rapidement et se déshydratant à 130°.

Le *sel de cadmium* forme une masse cristalline déliquescente. Le *sel de sodium* cristallise en prismes volumineux très-solubles.

Le *sel de potassium* $C^7H^3S^2O^8K^3 + 1/2\ H^2O$ est en fines aiguilles se déshydratant à 130°.

Ce sel potassique, fondu avec un excès de potasse, fournit un acide qu'on isole en agitant avec de l'éther le produit fondu neutralisé par l'acide sulfurique. Les auteurs nomment ce nouvel acide *acide dioxybenzoïque*. Il cristallise en longs prismes, très-solubles dans l'eau bouillante, solubles dans l'alcool et dans l'éther. Il se distingue de son isomère, l'acide protocatéchique, par sa forme, puis en ce qu'il ne colore pas le chlorure ferrique en vert et qu'il ne précipite pas l'acétate de plomb. Il fond au delà de 220° en se décomposant en partie. Séché à

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLIX, p. 217. Août 1871. — *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 631 (1871), n° 12.

Digitized by Google

l'air, il a pour composition $C^6H^3\begin{cases}COOH\\OH\\OH\end{cases} + 1\ 1/2\ H^2O$; il perd son eau à 105°. L'acide sulfurique le dissout avec une coloration rouge ; par l'addition d'eau à cette solution, il se précipite une poudre cristalline verte.

*Sel d'argent* $C^7H^5O^4Ag$. Précipité cristallin blanc, se colorant à la lumière, un peu soluble dans l'eau. Il renferme $H^2O$, qu'il perd à 105°.

*Sel de cuivre.* Petites aiguilles d'un bleu verdâtre, solubles dans l'eau, renfermant 6 1/2 $H^2O$ qui se dégagent à 105°.

*Sel de cadmium.* Aiguilles microscopiques renfermant 4 1/2 $H^2O$.

*Sel de baryum.* Agrégations mamelonnées formées de pyramides quadrangulaires contenant $4H^2O$ qui ne se dégagent qu'en partie à 110°.

Le *sel de sodium* $C^7H^5NaO^4 + H^2O$ est en faisceaux d'aiguilles.

Le *sel ammoniacal* est très-soluble et cristallise en aiguilles incolores.

L'*éther* $C^7H^5O^4.C^2H^5$ forme de longs prismes brillants, fusibles au-dessous de 100°.

*Acide bromo-dioxybenzoïque.* L'acide dioxybenzoïque se liquéfie lorsqu'on le met en contact avec du brome ; il se dégage de l'acide bromhydrique, et après expulsion de l'excès de brome, le produit se prend en une masse cristalline jaunâtre, soluble dans l'eau et cristallisable en belles tables volumineuses. C'est un produit tribromé $C^7H^3Br^3O^4$; il fond à 183°. Il est généralement mélangé d'un produit moins bromé. L'acide dioxybenzoïque, soumis à la distillation, donne non une des bihydroxylebenzines connues, mais un corps jaune, dont la formule n'a pas encore été établie avec certitude, mais qui paraît identique avec le composé obtenu par l'action de l'acide sulfurique.

Ce composé, primitivement vert foncé, devient vert pâle lorsqu'on le reprécipite par l'eau de sa solution alcoolique; séché, il est jaune, ne fond pas à 320°, et se dissout dans les acides et dans les alcalis avec une coloration rouge.

Toutes ces expériences, entreprises dans le but de faire connaître la constitution du nouvel acide dioxybenzoïque, sont donc restées sans résultat.

Les auteurs ont enfin tenté de préparer un acide tricarboné, en fondant l'acide dioxybenzoïque avec du formiate de potasse et de la potasse ; mais le résultat n'a pas vérifié cette espérance, car il ne se forme que de l'acide isophtalique $C^8H^6O^4$. Ainsi l'un des groupes $HSO^3$ est remplacé par $CHO^2$ et l'autre par de l'hydrogène.

Digitized by Google

### Note préalable sur l'acide dioxybenzoïque, par M. Max. ASCHER (1).

La théorie prévoit six acides dioxybenzoïques. On en connaît trois : l'acide protocatéchique, l'acide oxysalicylique et l'acide hypogallique; encore ce dernier ne serait-il pas un acide dioxybenzoïque, d'après les recherches de M. Liechti.

La constitution de ces acides est encore très-controversée. D'après M. V. Meyer et d'après M. Barth, les groupes latéraux de l'acide protocatéchique occupent les positions 1, 3, 4; d'un autre côté, M. Fittig leur assigne les positions 1, 2, 4 à cause de la transformation de cet acide en pyrocatéchine, ce qui ne permet pas d'admettre le voisinage des deux groupes OH.

L'auteur a préparé un nouvel acide dont la constitution répond à cette dernière interprétation ; donc l'acide protocatéchique a la formule que lui a assignée M. V. Meyer. Pour cela, il est parti de l'acide sulfoconjugué du nitrotoluène 1, 4, obtenu par l'action de l'acide sulfurique fumant sur le nitrotoluène solide, et dans lequel le groupe $HSO^3$ occupe la place 2; car, transformé en acide crésylsulfureux, celui-ci fournit de l'acide salicylique par la fusion avec la potasse.

Pour passer de cet acide nitrocrésyle-sulfureux à l'acide dioxybenzoïque, on l'a d'abord transformé en amide, puis en combinaison diazoïque. Cette dernière est soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool. Traitée par l'eau bouillante, elle se transforme en acide crésolsulfureux $C^6H^3{}_{4}OH.{}_{1}CH^3.{}_{2}SO^2H$ dont le sel potassique donne l'acide dioxybenzoïque par la fusion avec la potasse.

Le nouvel acide dioxybenzoïque est enlevé par l'éther au produit brut acidulé. On le purifie en le transformant en sel de plomb, et décomposant celui-ci par l'acide sulfhydrique. Il cristallise avec $3H^2O$ en aiguilles groupées en étoiles. Il est soluble dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther, colore le chlorure ferrique en rouge-brun, et fond à 148° dans son eau de cristallisation. Il perd peu à peu son eau à 120° et fond alors à 194°; il se sublime en petites aiguilles blanches.

Le *sel barytique* $(C^7H^5O^4)^2Ba$ cristallise dans l'eau en aiguilles anhydres.

Cet acide (1,2,4) est donc tout à fait différent de l'acide protocatéchique. Il est également différent de celui décrit plus haut par M. Barth.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 649 (1871), n° 12.

Digitized by Google

### Sur le thymométhol trinitré, par M. ATCHERLEY (1).

Le thymo-méthol, préparé en faisant agir le sodium sur une solution de thymol dans l'iodure de méthyle, est dissous à une douce chaleur dans l'acide sulfurique concentré et additionné peu à peu d'acide nitrique fumant. On traite par l'eau le produit coloré; il se rassemble à la surface une résine qu'on peut facilement enlever après le refroidissement, pendant qu'une masse fondue reste au fond du vase; c'est le trinitro-thymométhol. Il se présente en lames jaunes irisées, fondant à 92° et détonant lorsqu'on les chauffe sur une lame de platine, presque insolubles dans l'eau bouillante, aisément solubles dans l'alcool et dans l'éther. Il se dissout sans altération dans l'acide sulfurique d'où l'eau le précipite. Son analyse conduit à la formule $C^{11}H^{13}O(AzO^2)^3$.

### Sur l'aldéhyde du groupe naphtalique, par M. J. BATTERSHALL (2).

L'auteur a distillé un mélange de naphtoate et de formiate de calcium. La réaction n'est pas très-nette. Le mélange ne devient pâteux qu'à une température élevée et il distille un liquide brun se concrétant en partie dans le récipient. Le produit brut est agité avec une solution très-concentrée de sulfite acide de sodium. On obtient ainsi une combinaison solide qui est recueillie sur un filtre, exprimée et épuisée par de l'éther. Le sel cristallin incolore qui reste après ce traitement fournit l'*aldéhyde naphtoïque* pure $C^{10}H^7.CHO$ par la distillation avec de la soude étendue; l'aldéhyde passe avec la vapeur d'eau sous la forme d'une huile incolore. Cette aldéhyde possède une odeur particulière peu prononcée. Elle se colore peu à peu en brun. Elle est plus dense que l'eau et bout à 280°, mais non sans s'altérer; par contre, on peut la distiller avec la vapeur d'eau.

L'auteur n'a pas encore réussi à transformer l'aldéhyde naphtoïque en alcool correspondant par fixation d'hydrogène. L'action de l'amalgame de sodium donne une masse brune, incristallisable, difficile à purifier.

L'acide isonaphtoïque, provenant du β-naphtyle-sulfite de potassium, fournit une aldéhyde très-semblable à la précédente par ses propriétés physiques.

(1) *Chemical News*, t. XXIV, p. 96.
(2) *Zeitschrift für Chemie*, t. VII, p. 292 (1871), n° 10.



Digitized by Google

**Oxydation de l'acide α-naphtylcarboxylique, par MM. E. CARSTANJEN et A. SCHERTEL (1).**

Les auteurs mélangèrent 3 p. de permanganate cristallisé avec 1 p. d'acide α- naphtylcarboxylique et de l'eau. Après 10 minutes, la réaction s'établit d'elle-même et il fut nécessaire de refroidir. Lorsqu'elle fut terminée, ils filtrèrent et neutralisèrent la liqueur alcaline par HCl. Il se sépara une très-petite quantité d'un acide peu soluble, fusible à 156°. Quant à la solution, elle fut évaporée à sec et le résidu fut épuisé par l'éther. La solution éthérée laissa, par l'évaporation, un sirop acide dont la solution aqueuse donna avec l'acétate de plomb un précipité volumineux. C'est le sel de plomb d'un acide cristallisable en fines aiguilles, dont le sel barytique est presque insoluble. Les auteurs reviendront sur cet acide.

**Sur l'acide frangulique, par M. A. FAUST (2).**

L'auteur a montré précédemment (3) que la franguline, matière colorante jaune de l'écorce de bourdaine, est un glucoside se dédoublant en sucre et acide frangulique; il a assigné à ce dernier la formule

$$C^{14}H^{10}O^5 + H^2O.$$

Cet acide frangulique est un dérivé de l'anthracène, car il fournit cet hydrocarbure par la distillation avec de la poudre de zinc. L'auteur cherche à trouver si cet acide renferme $C^{14}H^7(OH)^3O^2$ ou peut-être $C^{14}H^5(OH)^3O^2$.

**Sur l'isodinaphtyle, par M. WATSON SMITH (4).**

Dans le but d'obtenir l'anthracène, on a fait passer des vapeurs de naphtaline dans un tube de fer chauffé au rouge vif. Il s'est séparé de l'hydrogène, mais il s'est formé, au lieu d'anthracène, un isomère du dinaphthyle d'après l'équation suivante (on a mesuré l'hydrogène et analysé le corps) :

$$2C^{10}H^8 = \left.\begin{matrix}C^{10}H^7\\C^{10}H^7\end{matrix}\right\} + H^2.$$

Le nouveau corps diffère du dinaphthyle de Lossen en ce qu'il fond à 204° au lieu de 154°, qu'il bout bien au-dessus de 360°, et qu'il est

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. IV, p. 49 (1871), n° 12.
(2) *Zeitschrift für Chemie*, t. VII, p. 340 (1871), n° 11.
(3) *Bulletin de la Société chimique*, t. XII, p. 485.
(4) *Chemical News*, t. XXIV, p. 183.

Digitized by Google

plus soluble dans l'alcool chaud que dans l'éther. Il cristallise dans l'alcool en magnifiques lamelles rhomboïdales, solubles dans le pétrole léger, dans la benzine chaude, etc. L'auteur donne une formule graphique pour expliquer l'isomérie qu'il signale.

### Nouvelles combinaisons du groupe camphorique, par M. J. KACHLER (1).

*Azotate de camphre.* Nous avons déjà exposé les recherches de l'auteur sur ce composé (2).

*Acide camphoronique.* Les eaux mères sirupeuses de la préparation de l'acide camphorique se transforment après plusieurs mois en une bouillie cristalline. Celle-ci exprimée dans un linge, redissoute dans l'eau et décolorée par du charbon, est amenée de nouveau à cristallisation; on exprime encore ces cristaux, on les redissout, et ainsi de suite jusqu'à ce qu'on obtienne des aiguilles microscopiques blanches et éclatantes. Par l'évaporation lente de ces cristaux, on obtient des prismes courts. Ce corps est très-soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, à peine soluble dans la benzine et dans le sulfure de carbone. Sa saveur est d'abord rance, puis très-acide. Il décompose les carbonates.

On l'isole facilement des eaux mères d'où il se dépose, en neutralisant celles-ci par l'ammoniaque et en ajoutant à la solution du chlorure de baryum qui y produit un dépôt cristallin blanc entraînant la majeure partie de l'acide. Pour séparer celui-ci du sel barytique formé, on le lave, on le décompose par l'acide sulfurique étendu et on agite la solution avec de l'éther. Par ce procédé, on peut s'assurer que le nouvel acide existe toujours dans les eaux mères de l'oxydation du camphre par l'acide azotique.

L'acide camphoronique ne réduit pas le nitrate d'argent. Chauffé avec une solution d'acétate de cuivre, il produit un précipité volumineux vert clair. Il commence à fondre à 110°, mais quand il est anhydre il fond à 115°. Chauffé plus fort, il émet des vapeurs et distille sans résidu considérable, sous la forme d'une huile incolore qui ne tarde pas à se solidifier.

L'acide fondu ou distillé a pour composition $C^9H^{12}O^5$; l'acide séché à 100° renferme $C^9H^{12}O^5 + H^2O$.

*Sels bibasiques.* Le *sel ammoniacal* $C^9H^{10}(AzH^4)^2O^5 + H^2O$ cristallise d'une solution concentrée neutralisée par l'ammoniaque. Il perd de

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLIX, p. 281. Septembre 1871.
(2) *Bulletin de la Société chimique*, t. XVI, p. 279.

Digitized by Google

l'ammoniaque et de l'eau à 100°. Le *sel barytique* (1), obtenu en neutralisant l'acide par le carbonate de baryte et évaporant dans le vide, forme une masse cristalline $C^9H^{10}Ba^2O^5$. Le *sel de zinc* $C^9H^{10}Zn^2O^5 + H^2O$, obtenu de même, cristallise de sa solution sirupeuse en courtes aiguilles devenant opaques par l'alcool.

*Sels tribasiques.* Le *sel calcique* $C^9H^9Ca^3O^5$, obtenu en saturant à chaud l'acide par la craie, cristallise par le refroidissement en aiguilles, qui retiennent $2H^2O$ à 100° et ne sont anhydres qu'à 320°.

*Sel de cuivre.* Obtenu comme on l'a vu plus haut, par l'acétate de cuivre. Il faut le filtrer bouillant, car il se redissout par le refroidissement. Il renferme $C^9H^9Cu^3O^5 + 2H^2O$. Le liquide filtré donne par la concentration un dépôt cristallin vert bleuâtre, qui ne renferme que $H^2O$.

*Sel tribarytique* $C^9H^9Ba^3O^5 + H^2O$. C'est le sel dont il a déjà été question. Il est presque insoluble dans l'eau bouillante, il se dissout un peu en présence du sel ammoniac qui se forme dans sa préparation. C'est une poudre cristalline blanche, assez dense.

*Sel d'argent.* Précipité floconneux blanc, un peu soluble, se décomposant par les lavages à l'eau.

Les *sels alcalins* sont très-solubles.

Le *sel plombique* est un précipité gélatineux, un peu soluble et décomposable par les lavages.

Le *camphoronate d'éthyle* $C^9H^{11}(C^2H^5)O^5$ obtenu par l'action de HCl sur la solution alcoolique de l'acide, se sépare par l'addition d'eau sous la forme d'une huile dense et incolore dont une partie reste dissoute et peut être enlevée par agitation avec de l'éther. Il distille à 302°.

Le camphoronate de chaux, distillé avec de la chaux, donne une huile bouillant de 110 à 115°, dont la composition et la densité de vapeur 3,74 (au lieu de 3,86) s'accordent assez bien avec la formule $C^7H^{12}O$.

Ce nouvel acide renferme le même nombre d'atomes de carbone que la phorone dérivée de l'acide camphorique; c'est pourquoi l'auteur l'a nommé acide *camphoronique*. Fondu avec la potasse, il donne de l'acide butyrique, comme seul produit caractéristique.

$$C^9H^{12}O^5 + H^2 + H^2O = 2C^4H^8O^2 + CO^2.$$

L'équation suivante montre les rapports qui existent entre l'acide camphoronique et l'acide *uvitique* (ou mésidique) dérivé indirectement du camphre :

$$C^9H^8O^4 + H^2 + H^2O = C^9H^{12}O^5.$$

(1) Ba = 68,5, Zn = 32,5, Ca = 20, etc. C = 12, O = 16, etc.

Digitized by Google

*Acide oxycamphoronique* $C^9H^{12}O^6$. Lorsqu'on chauffe l'acide camphoronique à 130° avec du brome ($Br^2$), il se transforme en un sirop jaune, et il se produit HBr. Le produit se dissout en grande partie dans l'eau chaude, laissant un faible résidu oléagineux d'une odeur pénétrante, se résinifiant par le refroidissement. La solution aqueuse, évaporée au bain-marie, fournit des cristaux brillants, assez volumineux et bien définis. On les purifie par recristallisation et par décoloration à l'aide du noir animal. Ce composé est exempt de brome; c'est de l'acide *oxycamphoronique*. Ses cristaux ont été mesurés par M. Ditscheiner; ils appartiennent au système clinorhombique. Rapport des axes :

$$a : b : c = 1{,}49418 : 1 : 0{,}98075 \; ; \; ac = 86°50'.$$

L'acide oxycamphoronique possède une saveur acide agréable; il est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther; ce dernier l'enlève à sa solution aqueuse. Il renferme une molécule d'eau de cristallisation, qu'il perd à 100° en devenant opaque. Il commence à fondre à 210° et peut distiller sans décomposition. C'est un acide fort, qui est bibasique et triatomique. Sa solution ammoniacale est précipitée par le chlorure de baryum, à l'état de sel bibarytique. Le plomb seul paraît donner un sel tribasique.

*Sel potassique.* Le sel acide $C^9H^{11}KO^6 + H^2O$ forme de petits cristaux brillants; le sel neutre $C^9H^{10}K^2O^6$ est gommeux et hygroscopique.

*Sel calcique* $C^9H^{10}Ca^2O^6$. Masse vitreuse donnant une poudre crayeuse peu hygroscopique. Le *sel barytique* $C^9H^{10}Ba^2O^6 + H^2O$ est en lamelles nacrées. Le *sel de plomb*, obtenu en précipitant l'acide libre par le sous-acétate de plomb, renferme à 120° $C^9H^9Pb^3O^6 + H^2O$.

*Sel d'argent* $C^9H^{10}Ag^2O^6$. Flocons blancs assez solubles dans l'eau.

L'acide oxycamphoronique ne se produit qu'avec l'acide camphoronique hydraté, et non avec l'acide séché à 130°. Il se comporte comme l'acide camphoronique sous l'influence de la potasse en fusion. Les deux acides sont inattaquables par l'acide nitrique, ainsi que par le permanganate de potasse. L'amalgame de sodium est également sans action.

L'acide camphoronique est un produit d'oxydation de l'acide camphorique.

L'acide camphorésinique de M. Schwanert et l'acide cristallisé de M. Blumenau paraissent n'être que des mélanges d'acide camphorique et d'acide camphoronique; ce dernier peut en être séparé par le chlorure de baryum.

L'auteur termine en rapprochant les nouveaux acides des dérivés du camphre renfermant $C^9$, le campholène $C^9H^{16}$, la phorone $C^9H^{14}O$, etc.

Digitized by Google

**De l'aconitine cristallisée, par M. DUQUESNEL (1).**

Pour la préparer, on épuise par l'alcool très-concentré la racine d'aconit napel en l'additionnant de $\frac{1}{100}$ d'acide tartrique.

On distille à l'abri de l'air et à une température ne dépassant pas 60° les liqueurs alcooliques, et on reprend l'extrait par l'eau pour précipiter les matières grasses et résineuses. La solution aqueuse est agitée avec de l'éther qui enlève des matières colorantes, et une addition de bicarbonate alcalin met l'alcaloïde en liberté. Un nouveau traitement de cette solution par l'éther enlève l'alcaloïde des liqueurs éthérées auxquelles on a ajouté de l'essence minérale.

L'aconitine se présente alors en tables incolores rhombiques ou hexagonales. Sa formule est $C^{54}H^{40}AzO^{2}$. Elle constitue probablement un glucoside. Elle ne se décompose pas au-dessous de 100°, mais chauffée à 100° au contact de l'air et au sein de sa propre liqueur extractive elle disparaît en partie et quelquefois totalement en peu de temps. Elle est à peu près insoluble dans l'eau, même à 100°. Lorsqu'on ajoute une goutte d'acide à l'eau qui la tient en suspension, elle se dissout presque immédiatement. A partir de 130°, elle se décompose et se volatilise en partie. Précipitée d'une solution saline par un alcali, elle est amorphe, blanche et très-légère ; elle contient alors de l'eau, qu'elle perd à 100°. Elle est soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine, et surtout le chloroforme ; insoluble dans la glycérine et dans les huiles de pétrole.

Elle dévie à gauche le plan de polarisation.

Sa réaction est faiblement alcaline, elle se dissout dans l'eau à la faveur d'un excès d'acide carbonique. Elle forme avec la plupart des acides des sels qui cristallisent facilement ; l'azotate est remarquable par le volume de ses cristaux. L'acide phosphorique, le tannin, l'iodure de potassium ioduré et l'iodure double de mercure et de potassium sont des réactifs sensibles de l'aconitine. Mais pour la caractériser avec certitude, il faut recourir à l'expérimentation physiologique.

La plus petite quantité de cet alcaloïde ou d'un de ses sels détermine sur la langue, au bout de quelques minutes, un fourmillement caractéristique et un picotement analogue à celui que produit la racine de pyrèthre.

C'est un des poisons les plus violents du règne végétal. Pour la rechercher dans un cas d'empoisonnement, il faut employer la dialyse d'abord, puis le procédé de M. Stas.

(1) *Comptes rendus*, t. LXXIII, p. 207.

Digitized by Google

### Action de l'acide bromhydrique sur la codéine, par M. A. WRIGHT (1).

Dans une première note (2), l'auteur a montré que l'acide bromhydrique à 48 % agit sur la codéine, à 100°, en donnant d'abord de la bromocodide, puis de la désoxycodéine et de la bromotétracodéine, sans qu'il y ait production de bromure de méthyle. Ce dernier ne se produit que par une action prolongée, en donnant en même temps de la bromotétramorphine :

$$\underset{\text{Bromotétracodéine.}}{C^{72}H^{83}BrAz^4O^{12}} + 4HBr = 4CH^3Br + \underset{\text{Bromotétramorphine.}}{C^{68}H^{75}BrAz^4O^{12}}$$

La *bromotétramorphine*, ainsi nommée parce qu'elle présente avec la morphine les mêmes relations que la bromotétracodéine avec la codéine, ne se distingue pas par ses caractères physiques de la bromotétracodéine et son brome peut être remplacé par du chlore, par la simple action de l'acide chlorhydrique, qui donne du chlorhydrate de chlorotétramorphine. Celui-ci s'obtient aussi par l'action prolongée de l'acide chlorhydrique sur la bromotétracodéine; si l'action de HCl est de courte durée, on obtient un chlorhydrate $C^{70}H^{70}ClAz^4O^{12},4HCl$ qui peut-être n'est qu'un mélange.

Par l'action de l'acide bromhydrique sur la bromocodéine, il se forme du bromure de méthyle, du bromhydrate de bromotétramorphine et de la *désoxymorphine* :

$$5C^{18}H^{20}BrAzO^2 + 4H^2O + HBr = 5CH^3Br + \underset{\text{Désoxymorphine.}}{C^{17}H^{19}AzO^2} + C^{68}H^{75}BrAz^4O^{12}.$$

La désoxymorphine et la désoxycodéine ne se distinguent pas l'une de l'autre; leur action physiologique est la même, ni l'une ni l'autre ne provoquent de vomissements.

Ce qui distingue l'action de l'acide chlorhydrique sur la chlorocodéine de celle de l'acide bromhydrique sur la bromocodéine, c'est que, dans ce dernier cas, il ne se forme pas d'apomorphine.

L'auteur a cherché à transformer directement, par l'action de HBr, la désoxycodéine en désoxymorphine; mais l'expérience n'a pas conduit au résultat attendu, ce qui montre que la désoxycodéine est plus facilement attaquée au moment même de sa formation que lorsqu'elle se trouve toute formée.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 627 (1871), n° 11.
(2) *Bulletin de la Société chimique*, t. XV, p. 289.

Digitized by Google

**Sur une nouvelle base dérivée de la strychnine, par MM. Ad. STRECKER et P. ROEMER (1).**

Les recherches antérieures de l'auteur ont montré que la strychnine, quoique renfermant $Az^2$, se comporte souvent comme une monamine. Il était à supposer qu'il en serait de même relativement à l'action de l'acide monochloracétique.

On chauffe à 180°, pendant 5 heures, 3 gr. de strychnine et 1 gr. d'acide monochloracétique. Le produit dissous dans l'eau donne par l'ammoniaque de la strychnine inaltérée, et la liqueur filtrée fournit par l'évaporation des aiguilles blanches d'une base nouvelle.

Ces cristaux, peu solubles dans l'eau froide et insolubles dans l'éther, se dissolvent bien dans l'eau bouillante et dans l'alcool. Leur composition, confirmée par l'analyse du chloroplatinate, est $C^{23}H^{24}Az^2O^4$ (composition de la brucine moins $H^2$).

L'azotate et l'oxalate sont très-peu solubles. Le chromate est un précipité cristallin jaune. La solution de la base donne avec le nitrate d'argent de longues aiguilles incolores qui sont une combinaison argentique. Elle est précipitée par le tannin. Elle donne avec l'eau bromée un précipité floconneux abondant.

Elle donne, avec le chromate de potasse et l'acide sulfurique, la coloration de la strychnine. Introduite sous la peau, elle produit des accidents tétaniques, ce que ne font ni l'iodure d'éthyle-strychnine, ni l'oxyde d'éthylène-strychnine.

Sa constitution peut être représentée par la formule

$$(C^{21}H^{23}AzO^2)''Az^{V}\begin{matrix}O\\ \diagdown\\ CH^2.CO\end{matrix}$$

et on peut la nommer *glycolyle-strychnine*.

**Sur le cyanhydrate de strychnine, par M. WEITH (2).**

Suivant l'auteur, le cyanhydrate de strychnine n'existe pas. Ce fait semblait déjà être indiqué par des expériences physiologiques.

**Recherches sur les alcaloïdes de l'opium, par M. HESSE (3).**

Le procédé Robertson-Gregory passe pour être le plus avantageux pour l'extraction des bases de l'opium. L'auteur ayant été en posses-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 821 (1871), n° 15.
(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 527 (1871), n° 9.
(3) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 693 (1871), n° 13.

Digitized by Google

sion d'une grande quantité d'eaux mères brunes d'où s'étaient déposés les chlorhydrates de morphine, de codéine et de pseudomorphine, chercha à utiliser ce procédé pour l'extraction des autres alcaloïdes de l'opium. Ces eaux mères furent étendues de leur volume d'eau, précipitées par un excès d'ammoniaque, puis, après filtration, agitées avec de l'éther.

La solution éthérée fut traitée comme l'auteur l'a indiqué précédemment (1). Les alcalis contenus dans cette solution se partagent en deux catégories : les uns insolubles, les autres solubles dans un excès d'alcali. La solution alcaline, traitée comme on l'a déjà indiqué, fournit d'abord une petite quantité de lanthopine. Pour retirer la laudanine de la liqueur filtrée, il suffit de précipiter par l'ammoniaque, de redissoudre le précipité dans un peu d'alcool étendu et bouillant, et de traiter les cristaux, qui se déposent par le refroidissement, par de l'acide iodhydrique qui forme avec la laudanine un composé peu soluble.

La laudanine renferme $C^{20}H^{25}AzO^4$ et non $C^{20}H^{25}AzO^3$, comme on l'avait primitivement indiqué. Elle fond à 166°.

La codamine, qui accompagne la laudanine, fond à 126°; elle paraît avoir pour composition $C^{20}H^{23}AzO^4$.

La portion insoluble dans les alcalis, qui doit renfermer la thébaïne et la papavérine, fut dissoute dans l'acide acétique et la solution, additionnée d'alcool, fut exactement neutralisée : on obtint ainsi un précipité cristallin renfermant la papavérine et la narcotine, qui furent séparées par l'acide oxalique.

La *narcotine* $C^{22}H^{23}AzO^7$ fond à 176°; son chloroplatinate renferme $(C^{22}H^{23}AzO^7,HCl)^2,PtCl^4 + 2H^2O$.

La *papavérine* $C^{21}H^{21}AzO^4$ pure se dissout sans coloration dans l'acide sulfurique, s'il n'y a pas élévation de température; dans le cas contraire, il se produit une faible coloration bleue; c'est ce qui a lieu notamment lorsqu'on cherche à en dissoudre une quantité un peu considérable. La solution sulfurique, additionnée d'eau, laisse déposer un précipité résineux de sulfate de papavérine; ceci est caractéristique pour la papavérine, car la pseudomorphine, qui se précipite aussi par l'addition d'eau à sa solution sulfurique, se précipite à l'état d'une poudre cristalline.

D'après M. L. Mayer, la papavérine fournit, par l'action du chlorure de zinc, le dérivé $C^{40}H^{42}Az^2O^7$; d'après l'auteur, le chlorure de

(1) *Bulletin de la Société chimique*, t. XIV , 73.

Digitized by Google

zinc n'agit que sur les impuretés qui accompagnent la papavérine, et on obtient ainsi le chlorhydrate de cet alcaloïde à l'état de pureté.

L'acide nitrique faible transforme facilement la papavérine en *nitropapavérine* $C^{21}H^{20}(AzO^2)O^4 + H^2O$ qui s'obtient en aiguilles incolores et déliées, fusibles à 163°, se colorant en jaune à l'air, lorsqu'elles sont humides. L'oxalate $C^{21}H^{20}(AzO^2)O^4.C^2H^2O^4 + 2H^2O$ cristallise très-bien. La composition de la nitropapavérine hydratée est celle de la nitrocryptopine (car la cryptopine diffère de la papavérine par $H^2O$ en plus), mais les sels de la nitrocryptopine et la nitrocryptopine elle-même possèdent d'autres propriétés.

La solution acétique neutre, d'où se sont séparées la narcotine et la papavérine, renferme encore la thébaïne, qu'on peut en séparer à l'état de bitartrate par l'addition d'acide tartrique en poudre. Mais elle renferme aussi de la cryptopine qu'on peut séparer par addition d'acide chlorhydrique concentré, à l'état de chlorhydrate. En combinant ces procédés, l'auteur a encore pu séparer trois autres bases nouvelles : la *protopine* $C^{20}H^{19}AzO^5$, la *laudanosine* $C^{21}H^{27}AzO^4$ et l'*hydrocotarnine* $C^{12}H^{15}AzO^3$. Les procédés employés pour cette séparation seront décrits dans un autre mémoire.

La *cryptopine* libre $C^{21}H^{23}AzO^5$ a toujours donné à l'analyse une quantité trop faible de carbone, ce que l'auteur attribue à la présence d'un homologue $C^{20}H^{21}AzO^5$, qu'il nomme *deutéropine*. La cryptopine fond à 217°, est soluble dans le chloroforme, peu soluble dans l'alcool, insoluble dans l'éther. Ses sels, d'abord gélatineux, sont cristallins. Le *chlorhydrate* $C^{21}H^{13}AzO^5HCl$ cristallise avec 4 ou avec $5H^2O$; l'auteur n'a pas obtenu de bichlorhydrate. L'acide chlorhydrique concentré le précipite de sa solution à l'état d'une masse gélatineuse à froid, ou en petits prismes à chaud.

*Protopine* $C^{20}H^{19}AzO^5$. Elle se rencontre dans la cryptopine brute et ressemble beaucoup à cet alcaloïde. Son chlorhydrate est en prismes et ressemble à celui de papavérine. Ses sels ne sont pas gélatineux. Il fond à 202° et est peu soluble dans l'alcool, insoluble dans l'éther.

*Laudanosine* $C^{21}H^{27}AzO^4$. Prismes fusibles à 89°, solubles dans la benzine bouillante, peu solubles à froid. L'alcool la dissout facilement ainsi que l'éther, qui l'abandonne en choux-fleurs. Réaction alcaline. Iodhydrate peu soluble.

*Hydrocotarnine* $C^{12}H^{15}AzO^3$. Prismes volumineux incolores, renfermant $^1/_2H^2O$ de cristallisation, fusibles à 50°. Elle se volatilise lentement à 100°, mais en se décomposant en partie. Chauffée brusquement,

Digitized by Google

elle répand une odeur d'acide phénique. Elle se dissout facilement dans l'alcool et dans l'éther. Elle se comporte avec l'acide sulfurique comme la narcotine. Son chlorhydrate $C^{12}H^{15}AzO^3.HCl + 1^1/_2H^2O$ est très-soluble dans l'eau et dans l'alcool, et cristallise difficilement.

Tous ces alcaloïdes donnent des réactions caractéristiques avec l'acide sulfurique concentré pur, ou auquel on a ajouté un peu de chlorure ferrique.

| | Acide sulfurique pur | | Acide sulfurique avec chlorure de fer | |
|---|---|---|---|---|
| | vers 20° | vers 150° | vers 10° | vers 150° |
| Codéine | incolore. | vert sale. | bleu. | vert sale. |
| Codamine | — | rouge sale ou violet. | vert bleuâtre foncé. | violet foncé. |
| Laudanine | rose très-pâle | violet. | rouge-brun. | d'abord vert, puis violet foncé. |
| Laudanosine | rose pâle. | — | — | — |
| Cryptopine | d'abord jaune puis violet, finalement violet foncé | vert sale. | violet foncé. | vert sale. |
| Protopine | d'abord jaune puis rouge, finalement rouge bleuâtre. | vert-brun sale | — | vert-brun sale |

Le mémoire détaillé de l'auteur a paru tout récemment dans les *Annalen der Chemie und Pharmacie*, suppl., t. VIII, p. 261. Nous en extrairons prochainement les faits non consignés dans la présente note et dans la note publiée antérieurement.

### Action des hydracides sur les alcaloïdes des quinquinas, par M. W. ZORN (1).

Lorsqu'on chauffe à 150° du sulfate de cinchonine avec HCl concentré, il ne se produit aucune pression. Le contenu des tubes fournit par l'évaporation des cristaux ressemblant au sulfate de cinchonine, mais insolubles dans les acides. Après plusieurs cristallisations, ils sont complétement exempts d'acide sulfurique. Ils sont anhydres et renferment trois atomes de chlore, dont deux sont directement précipités par le nitrate d'argent. Les eaux mères de ces cristaux en déposent d'autres, également exempts d'acide sulfurique. Ces deux cristallisations, traitées par du zinc et de l'acide chlorhydrique, fournissent une base cristallisable dans l'alcool.

(1) *Journal für praktische Chemie*, nouv. sér., t. IV, p. 44 (1871), n° 11.

Digitized by Google

Le sulfate de quinine, traité de même, fournit également des cristaux, plus solubles que les précédents, également exempts d'acide sulfurique. Leur solution acide n'est pas fluorescente, et elle ne donne avec l'eau de chlore et l'ammoniaque qu'une faible coloration verte; il se forme un précipité jaune. Elle donne avec le cyanure jaune un précipité jaune, soluble dans l'eau bouillante. La base précipitée par $AzH^3$ est soluble dans l'ammoniaque, dans l'éther et dans l'eau bouillante.

Le sulfate de cinchonine, traité de même par l'acide iodhydrique, donne des produits résineux, du soufre, une huile à odeur sulfurée et une base cristallisable dans l'alcool.

### Sur la buxine, par M. G.-A. BARBAGLIA (1).

Pour préparer la buxine, on épuise les tiges et les feuilles du buis (*Buxus sempervirens*) par de l'acide sulfurique étendu; on précipite la solution acide par un excès de carbonate de soude ou de chaux, et l'on épuise le précipité par de l'alcool absolu. L'alcool étant distillé, on traite de nouveau le résidu par l'acide sulfurique, on reprécipite à 40 ou 50° par le carbonate de soude et on traite par un courant d'acide carbonique le précipité en suspension dans l'eau : le précipité se dissout, et si l'on fait bouillir la solution, il se précipite une résine, tandis que le carbonate de buxine reste dissous. L'ammoniaque précipite de cette solution la buxine tout à fait incolore.

### Sur les substances albuminoïdes, par MM. H. HLASIWETZ et J. HABERMANN (2).

Les substances albuminoïdes montrent une certaine analogie avec les hydrates de carbone, dans leurs propriétés physiques, dans leurs réactions chimiques, dans leurs produits de décomposition sous l'influence des acides, de la potasse, des oxydants, enfin dans leurs produits de fermentation. Il y a cependant une différence : les produits de décomposition des hydrates de carbone n'appartiennent qu'à la série grasse, tandis que ceux des matières albuminoïdes se rattachent et à la série grasse et à la série aromatique. On peut donc admettre que les matières albuminoïdes renferment un ou plusieurs hydrates

(1) *Gazetta chimica Italiana*, t. I, p. 386. — *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 757 (1871), n° 13.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLIX, p. 304. Septembre 1871.

Digitized by Google

de carbone unis à des groupes aromatiques. Dans le but d'obtenir les acides gluconiques et analogues, en partant des matières albuminoïdes, et de démontrer par là l'existence des hydrates de carbone dans ces substances, les auteurs ont étudié l'action du brome sur ces dernières (1). Ils ont étendu leurs recherches à l'albumine, à la caséine, à la fibrine, à l'albumine végétale et à la légumine. Toutes ces matières donnent sensiblement les mêmes résultats; seulement les quantités des produits de décomposition varient pour les différentes substances albuminoïdes. Les auteurs expliquent ce fait en admettant des différences dans la constitution de ces corps.

Voici comment les auteurs ont opéré : 50 gr. de substance albuminoïde sèche, 500 gr. d'eau et 50 gr. de brome ont été enfermés dans une bouteille à champagne, bouchée au moyen d'un bouchon en caoutchouc, muni d'un petit tube effilé et fermé. Le bouchon était attaché avec un fil de fer. La bouteille a été chauffée au bain-marie; lorsque le brome avait disparu, on a ouvert la bouteille, on a ajouté une nouvelle quantité de brome et l'on a continué à chauffer. Cette opération a été répétée jusqu'à ce qu'il restât dans la liqueur un petit excès de brome. Au commencement, il se forme peu de gaz, mais plus tard la proportion augmente; le gaz est formé principalement d'acide carbonique.

Le produit de la réaction est composé d'un liquide aqueux et d'un résidu brun en proportion variable, mais jamais considérable. Il est inattaquable par un nouveau traitement au brome. Le tout étant soumis à la distillation, on obtient un liquide aqueux acide qui surnage un corps huileux; quelquefois il se volatilise une substance qui cristallise dans le tube à distiller. Le liquide huileux est du *bromoforme* $CHBr^3$; la substance cristalline, qui ne se forme qu'en très-petite quantité, ressemble aux acides benzoïques bromés (elle renferme plus de 60 % de brome).

Le résidu de la distillation est filtré, pour séparer la matière brune dont il a été question plus haut. Cette dernière est quelquefois pulvérulente, quelquefois visqueuse. Elle est partiellement soluble dans l'alcool; la portion insoluble se dissout dans la potasse et peut être précipitée par les acides. Elle renferme une substance humique, du bromanile $C^6Br^4O^2$, une petite quantité d'acide tribromamidobenzoïque $C^7H^2Br^3(AzH^2)O^2$ et un acide gras (caproïque).

Le liquide qu'on a séparé du résidu brun est épuisé à plusieurs

(1) Voyez *Bulletin de la Société chimique* [2], t. XIV, p. 244.

Digitized by Google

reprises par l'éther. Le résidu de la distillation de l'éther est brun, oléagineux, d'une odeur forte et excitant le larmoiement; il dépose peu à peu des cristaux d'acide *oxalique*. L'eau mère renferme de *l'acide bromacétique* mêlé d'un peu d'acide bibromacétique.

La liqueur épuisée par l'éther est chauffée vers 70 à 80°, puis additionnée d'oxyde d'argent jusqu'à neutralité complète; toutefois il faut éviter un trop grand excès d'oxyde d'argent. Le précipité formé est du bromure d'argent mélangé avec un peu de *phosphate*.

Le liquide est filtré immédiatement et traité de suite par l'hydrogène sulfuré. On lave le précipité sur le filtre avec de l'eau bouillante, on traite l'eau de lavage par l'hydrogène sulfuré, on filtre, on évapore au bain-marie et on la réunit au liquide principal. L'acétate neutre de plomb produit dans la liqueur un précipité brun jaunâtre peu abondant d'oxalate et de phosphate de plomb. Le sous-acétate précipite abondamment le liquide filtré. Le précipité, moins coloré que le précédent, est insoluble dans l'eau bouillante, mais il se dissout un peu dans le sous-acétate; il importe donc d'éviter un trop grand excès de ce réactif. Le précipité plombique renferme les acides phosphorique, *aspartique* $C^4H^7AzO^4$, et peut-être de *l'acide malamique* isomérique avec l'acide aspartique. Les auteurs n'ont pu trouver d'acide glutamique.

Le liquide, séparé du précipité plombique, est débarrassé du plomb par l'hydrogène sulfuré et évaporé au bain-marie jusqu'à consistance sirupeuse. Il se dépose alors un corps blanc granuleux, qui est de la leucine $C^6H^{13}AzO^2$.

Le sirop, séparé de la leucine par compression, est malaxé dans un mortier avec de l'alcool absolu jusqu'à ce qu'il soit transformé en une matière solide et cassante. L'alcool dissout une matière cristallisable qui est de la *leucimide* $C^6H^{11}AzO$.

La partie insoluble dans l'alcool possède les propriétés des peptones; traitée de nouveau par le brome, elle fournit les substances décrites plus haut, à l'exception du résidu brun.

Quelquefois la quantité de leucine est très-petite, mais alors les peptones se trouvent en grande proportion.

En variant le mode opératoire, les auteurs sont arrivés aux mêmes résultats. Ils n'ont jamais trouvé de tyrosine, mais comme ce corps se transforme sous l'influence du chlore en chloranile et en acétone chlorée, il est probable qu'il a subi dans les expériences des auteurs un changement analogue.

Le tableau suivant indique les quantités des produits de décompo-

Digitized by Google

sition fournis par 100 parties de matières albuminoïdes. Les chiffres ne sont qu'approximatifs et demandent à être confirmés :

| | Albumine de l'œuf. | Albumine végétale. | Caséine. | Légumine. |
|---|---|---|---|---|
| Bromoforme | 29.9 | 39.1 | 37.0 | 44.9 |
| Acide bromacétique | 22.0 | 16.9 | 22.1 | 26.2 |
| Acide oxalique | 12.0 | 18.5 | 11.2 | 12.5 |
| Acide aspartique et acide malamique (?) | 23.8 | 23.1 | 9.3 | 14.5 |
| Leucine | 22.6 | 17.3 | 19.1 | 17.9 |
| Bromanile | 1.5 | 1.4 | 0.3 | 1.4 |

Les auteurs ne sont donc pas arrivés au résultat espéré, n'ayant pas obtenu de produits dérivant directement des hydrates de carbone. Mais comme, d'après des recherches non encore publiées, l'acide gluconique fournit sous l'influence du brome du bromoforme et les acides carbonique, bromacétique et oxalique, leurs résultats n'infirment pas la thèse établie au commencement.

**Recherches sur l'encens (Oliban), par M. A. KURBATOW (1).**

L'oliban est formé d'une résine, d'une gomme et d'une huile essentielle à laquelle M. Stenhouse a assigné la formule $C^{35}H^{28}O$. Cette dernière distille avec la vapeur d'eau, et le résidu, traité par l'alcool, lui abandonne la résine, tandis que la gomme y est insoluble. L'huile essentielle brute bout entre 160 et 170°, mais par la distillation elle se sépare en un hydrocarbure $C^{10}H^{16}$ bouillant au-dessous de 160° et en un principe oxygéné passant au-dessus de 175°. L'hydrocarbure $C^{10}H^{16}$, que l'auteur nomme *olibène*, bout à 156-158°; il a une odeur térébenthinée et agit sur la lumière polarisée. Densité à 12° = 0,863. L'acide nitrique le résinifie. La portion bouillant au-dessus de 175° renferme C = 83,55; H = 5,57.

*Chlorhydrate d'olibène* $C^{10}H^{16}HCl$. Cristaux camphrés, fusibles à 127°.

La résine de l'oliban est brune, cassante, facilement fusible et brûle en répandant une odeur aromatique. Elle renferme C = 76,96; H = 10,97. Distillée, elle fournit des acides volatils et une huile bouillant à 360°, qui paraît être un polymère de $C^{10}H^{16}$.

**Sur une résine fossile, par M. H. SPIRGATIS (2).**

Cette résine molle, de la nature de l'ambre, a été pêchée sur les côtes de la Prusse orientale; elle se rapproche beaucoup de la variété de succin

(1) *Zeitschrift für Chemie*, t. VII, p. 201 (1871), n° 7.
(2) *Journal für praktische Chemie*, nouv. sér., t. IV, p. 171 (1871), n° 14.

Digitized by Google

que M. Bergemann a nommée Krantzite; elle était entourée d'une croûte brune et dure; la partie molle possède une certaine élasticité et durcit peu à peu à l'air; elle est inodore. Densité = 0,934. Les dissolvants sont presque sans action sur elle. Chauffée à 100°, elle brunit, devient cassante et augmente de poids. Elle ne fond qu'à 300° et se décompose à une température plus élevée (la krantzite est complétement fluide à 288°). Elle laisse à 0,33 % de cendres, elle est exempte de soufre, mais renferme de petites quantités d'azote. Elle ne donne pas d'acide succinique par la sublimation. Sa composition brute est représentée par les rapports $C^{40}H^{62}O$.

---

## CHIMIE ANIMALE.

### Préparation du chlorhydrate de créatinine par l'urine, par M. Rich. MALY (1).

On évapore l'urine au tiers ou au quart, on précipite par l'acétate de plomb, puis l'on enlève l'excès de plomb par le carbonate de soude ou l'hydrogène sulfuré. On neutralise la liqueur filtrée par de l'acide acétique ou par de la soude, suivant que l'on a employé l'un ou l'autre procédé, et on la précipite par du sublimé corrosif. On recueille le précipité, on le lave, on le décompose par $H^2S$ et, après avoir décoloré la liqueur filtrée, on l'évapore. Enfin on fait recristalliser dans l'alcool fort le produit restant et l'on obtient des croûtes cristallines blanches ou des prismes brillants constituant du chlorhydrate de créatinine pure.

### Action physiologique de l'aconitine cristallisée, par MM. GRÉHANT et DUQUESNEL (2).

On fait une solution d'aconitine au millième, et on injecte sous la peau du dos d'une grenouille, à l'aide d'une seringue de Pravaz, $\frac{1}{20}$ de milligramme d'aconitine. L'animal est agité au début, la tête se fléchit sur le thorax. Une demi-heure après, le nerf sciatique découvert a complétement perdu sa motricité, tandis que les muscles de la cuisse se contractent aussitôt qu'on les excite par les courants induits. L'ou-

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLIX, p. 279. Août 1871.
(2) *Comptes rendus*, t. LXXIII, p. 209.

Digitized by Google

verture du thorax montre que le cœur continue à battre régulièrement. Les auteurs, ayant varié les expériences, en concluent que l'aconitine détruit la faculté motrice des nerfs en agissant sur leurs terminaisons périphériques, et que l'animal conserve la sensibilité tant que les nerfs moteurs permettent la production des mouvements réflexes. En conséquence, à petite dose, les propriétés physiologiques de l'aconitine sont analogues à celles de la curarine.

Si l'on injecte l'aconitine à une dose plus forte, 1 milligramme par exemple, le cœur est arrêté, et par suite l'absorption cesse ; alors l'animal conserve longtemps l'excitabilité de ses nerfs et l'empoisonnement ne peut plus avoir lieu que par imbibition.

Chez les mammifères les phénomènes toxiques se montrent très rapidement et sont beaucoup moins faciles à analyser. Néanmoins, si on injecte chez un lapin 1 milligr. d'aconitine et qu'on entretienne la respiration artificielle, au bout d'une demi-heure le nerf sciatique ne détermine plus de contractions dans les muscles, qui ont cependant conservé leur contractilité.

**Sur la mélolonthine, nouveau principe azoté retiré de l'organisme animal**, par **M. Ph. SCHREINER** (1).

L'auteur a rencontré ce principe accompagnant la leucine, la sarcine, des traces douteuses de xanthine, des urates et de l'oxalate de chaux dans les hannetons (*melolontha vulg.*).

On fait bouillir l'extrait aqueux des hannetons broyés, pour en séparer l'albumine ; on précipite par le sous-acétate de plomb et on filtre. Le liquide filtré, débarrassé de l'excès de sel de plomb par l'hydrogène sulfuré, laisse déposer des urates par la cristallisation, et les eaux mères, après une nouvelle concentration, laissent apercevoir sous le microscope des aiguilles et des globules cristallins de leucine. Ces cristaux, et ceux fournis par les eaux mères, furent traités par l'alcool à 80, puis à 70 centièmes, qui enleva la leucine, tandis qu'il resta des flocons cristallins, formés d'aiguilles microscopiques (prismes rhomboïdaux tronqués) ; l'alcool à 70 cent. en dépose une nouvelle quantité. Ces cristaux ne présentent pas la réaction de la tyrosine et renferment du soufre.

Les cristaux, purifiés par cristallisation dans l'eau additionnée d'un peu d'ammoniaque, sont incolores, soyeux, inodores, craquent sous la

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 763 (1871), n° 14. — *In extenso* dans les *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXI, p. 252 ; février 1872.



Digitized by Google

dent, et ne perdent pas de leur poids à 100°. Ils sont peu solubles dans l'eau froide, très-peu dans l'alcool, insolubles dans l'éther, un peu solubles dans l'eau bouillante, facilement solubles dans les alcalis et dans les acides. Sa solution dans l'eau ammoniacale l'abandonne par l'évaporation en tables rhomboïdales. On y reconnaît la présence du soufre comme dans la cystine. Les analyses ont conduit à la formule $C^5H^{12}Az^2SO^3$, qui diffère de la cystine par les éléments de l'acétamide $C^2H^5AzO$ en moins.

15 kilogr. de hannetons n'ont donné que 1gr,56 de ce composé ; cette quantité a été trop faible pour en faire une étude plus complète.

## CHIMIE VÉGÉTALE.

**Sur les principes nutritifs des plantes qui se perdent dans le drainage, par M. VOELCKER (1).**

MM. Lawes et Gilbert, dans le cours de leurs recherches agricoles, ont constamment observé une perte d'azote dans le sol. La quantité d'azote apportée dans le sol par les engrais, à l'état de sels ammoniacaux, de nitrates ou de matières organiques azotées, s'est toujours trouvée supérieure à celle de l'azote contenu dans les récoltes. Il était permis de supposer que le déficit d'azote provenait de l'écoulement des eaux. L'auteur a adopté à Rothamsted, dans le terrain soumis aux expériences, une disposition qui permettait de recueillir les eaux de drainage. Les analyses de 70 échantillons de ces eaux ont justifié la supposition de l'auteur. Elles font voir que, quelle que soit la forme sous laquelle l'azote a été apporté dans le sol, une partie de cet élément est enlevé à l'état de nitrates. Le nitrate de soude semble particulièrement apte à être ainsi enlevé au sol. Il est remarquable de voir que, tandis que l'on rencontre toute l'année des nitrates dans les eaux de drainage, celles-ci ne contiennent jamais que des traces d'ammoniaque.

Les analyses des eaux de drainage montrent en outre que la potasse et l'acide phosphorique, ces éléments si nécessaires au développement des plantes, sont presque entièrement retenus par le sol, tandis que la

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 480 (1871), n° 8.

Digitized by Google

chaux, la magnésie, l'acide sulfurique, beaucoup moins importants, s'écoulent avec facilité. M. Gilbert a observé que l'addition d'ammoniaque au sol ne facilite pas le départ de l'acide phosphorique, ce qui tend à montrer que l'ammoniaque ne joue pas le rôle de dissolvant de cet acide.

La facilité avec laquelle s'écoulent les nitrates indique qu'il ne faut pas fournir ceux-ci au sol avant l'époque où les plantes ont acquis une grande activité vitale.

L'auteur montre aussi qu'il ne faut pas attacher trop de valeur à l'analyse du sol, car il arrive fréquemment que deux terrains parfaitement semblables quant à leur teneur en potasse, soude ou acide phosphorique, sont très-différents par leur activité.

**Recherches sur l'existence et le rôle de l'acide nitreux dans le sol, par M. CHABRIÉR (1).**

Ces recherches ont été faites sur des terres à Saint-Chamas (Bouches-du-Rhône).

Les terres arables renferment de l'acide nitrique, qui paraît s'accumuler dans les couches superficielles, surtout par les temps secs. Mais par les temps secs la proportion d'acide nitreux va en diminuant à mesure qu'on se rapproche de la surface : ainsi on en a trouvé par kilogr. de terre $1^{mgr},17$ et 0,73 à la surface, tandis qu'il y en avait 3,15 et 1,98 à la profondeur de 25 cent. Il semble résulter de là que, par la sécheresse, les nitrites en dissolution dans l'humidité terrestre sont attirés à la surface du sol par la capillarité, et qu'ils s'y convertissent, au moins partiellement, en nitrates. Ceux-ci sont entraînés ensuite par la pluie dans les profondeurs du terrain ou dans les cours d'eau.

Le degré de dilution des nitrites dans l'humidité du sol est toujours très-grand ; l'acide nitreux est habituellement avec l'eau dans le rapport de 1 à 25,000 environ, et dans les terres les mieux pourvues en acide nitreux ce rapport ne s'élève pas au-dessus de $\frac{1}{5000}$.

La quantité d'acide nitrique est plus considérable. Elle oscille entre des limites assez fortes suivant le terrain, le degré d'humidité et la profondeur. Les nombres suivants se rapportent à 1 kil. de terre.

| | Acide nitreux. | Acide nitrique. |
|---|---|---|
| | mgr. | mgr. |
| Terre à blé prise à la surface par un temps sec, | 1.17 | 75.94 |
| Même terre prise à 25 cent. de profondeur, | 3.15 | 55.52 |
| Terre d'un potager prise par un temps sec (12 janvier), | 4.52 | 46.29 |
| Même terre prise pendant les arrosages (20 juin), | 0.95 | 11.05 |

(1) *Comptes rendus*, t. LXXIII, p. 186 et 249.

Digitized by Google

| | Acide nitreux. mgr. | Acide nitrique. mgr. |
|---|---|---|
| Terre d'une plaine en friches s'étendant sur la surface de la craie (A), | 0.07 | 127.90 |
| Terre d'un bois de pins prise dans les rocners par un temps sec, | 0.57 | 11.75 |
| Safre provenant d'un déblai, limite extrême des matières utilisables en culture, | 0.00 | 49.00 |

(A). Ces terres défrichées sont cultivées en prairies ou en blés.

Dans les premières années elles produisent, sans le secours des engrais, des récoltes dont l'abondance se retrouve à peine ensuite sous l'influence de la fumure.

La teneur des terres en acide nitreux s'élève lorsque les eaux qui les arrosent sont riches en acide nitreux. Elle s'abaisse lorsque la pluie est leur seul apport. Elle est nulle lorsque, comme le safre, elles sont depuis longtemps soustraites à la pluie et aux irrigations. La teneur en acide nitrique reste subordonnée à des circonstances variables et complexes, aux influences de la culture particulièrement.

Il n'en est pas de même des limons déposés par les canaux d'irrigation. L'eau courante est un agent répartiteur, bien autrement actif que l'humidité du sol. Les limons déposés aux mêmes époques, et dans un même canal, ont la même dose d'acide nitreux, qui peut varier d'un canal à l'autre.

| | Acide nitreux. mgr. | Acide nitrique. mgr. |
|---|---|---|
| 1. Limon argileux d'un canal de Saint-Chamas pris le 5 février 1870 après un essorage de 8 mois, | 0.73 | 279.27 |
| 1 *bis*. Limon sablonneux pris sur les berges du même canal le 10 février 1870 (non séché), | 0.68 | 69.20 |
| 1 *ter*. Même matière prise au même endroit et à la même époque, séchée à 80°, | 0.00 | 68.13 |
| 1 *quater*. Même matière séchée à l'air sec sur une grande surface et par un temps sec, | 0.00 | 69.00 |
| 2. Limon extrait en 1869 du canal de Boisgelin, près de son embouchure, le 5 février 1870, | 0.88 | 138 80 |
| 3. Limon extrait depuis plusieurs années du canal de Miramas, déviation du canal de Boisgelin, | 10.108 | 130.87 |

Les résultats 1 *ter* et 1 *quater* semblent confirmer le fait que les nitrites, au contact de la terre, ne subsistent qu'à la faveur d'un grand excès d'eau.

*Eaux des canaux d'irrigation.*

| | Acide nitreux. | Acide nitrique. |
|---|---|---|
| 1. Canal des usines de la poudrerie de Saint-Chamas, eau puisée en mai 1869, | 0.247 | 0.003 |
| 1 *bis*. Même eau puisée le 22 janvier 1870, | 0.329 | 0.002 |
| 2. Autre canal de la poudrerie, 22 janvier 1870, | 0.274 | 1.923 |
| 3. Eau de la Touloutre, 12 mars 1869, | 0.238 | 0.005 |
| 4. Eau du canal de Boisgelin, puisée le 10 juillet 1869, | 0.250 | non dosé |
| 4 *bis*. Eau du même canal, puisée le 4 mars 1870, | 0.952 | 2.487 |
| 5. Surverse des canaux de Miramas, le 2 mars 1870, | 0.965 | 4.023 |
| 6. Eau du canal de Boisgelin, puisée le 2 mai 1870, | 0.161 | 0.771 |

Digitized by Google

On peut conclure de ces résultats que, pendant l'hiver et le commencement du printemps, les eaux des canaux contiennent leur dose maximum d'acide nitreux et leur dose minimum d'acide nitrique.

---

## CHIMIE TECHNOLOGIQUE.

### Fabrication de la baryte et du sulfure de baryum, par M. G. LUNGE (1).

La méthode que décrit l'auteur a été observée par lui dans une fabrique du nord de la France; elle repose sur la décomposition du carbonate et du sulfate de baryte par le charbon. Les fours sont construits comme les fours à soude, et le chauffage a lieu comme dans les fours à puddler. Pour la baryte, les charges sont de 300 kilogr. de carbonate et de 200 kil. de charbon ; l'opération dure 6 heures et exige le rouge-blanc et un brassage fréquent ; l'attention de l'ouvrier est pour beaucoup dans la bonne réussite de l'opération et son salaire est réglé sur le titre de la baryte obtenue. On ne fait pas intervenir la vapeur d'eau.

On laisse refroidir la masse dans des cylindres en fer munis d'un couvercle, puis on la soumet au lessivage dans un système de réservoirs occupant plusieurs étages ; ce lessivage n'est pas sans difficultés.

Le sulfure de baryum se prépare dans des fours semblables, mais le travail en est beaucoup plus facile. En 24 heures, on peut faire 12 à 14 charges de 300 kilogr. chacune de sulfate de baryte et 200 gram. environ de charbon, plutôt maigre que gras. Le sulfate naturel donne de meilleurs résultats que le sulfate artificiel, celui-ci étant trop léger et, par suite, emporté par le tirage de la cheminée.

### Procédé pour recouvrir les objets en métal d'une couche noire brillante et durable, par M. C. PUSCHER (2).

On recouvre le fond d'une marmite de fonte de 18 pouces de haut d'une couche de menue houille, au-dessus de laquelle on dispose une grille, sur laquelle on dépose les objets à recouvrir ; on ferme la mar-

(1) Dingler's *Polyt. Journ.*, t. CCII, p. 76. Octobre 1871.
(2) Dingler's *Polyt. Journ.*, t. CCII, p. 92. Octobre 1871.

Digitized by Google

mite et on la chauffe sur un feu de coke. Après que le fond de la marmite a été exposé pendant un quart d'heure au rouge naissant, la carbonisation de la houille est achevée; on laisse refroidir pendant dix minutes, puis on retire les objets. Ils se trouvent tous recouverts d'un enduit noir adhérent et résistant, sans odeur et parfaitement sec.

Cet enduit préserve non-seulement les métaux de l'oxydation, mais il supporte une température assez élevée, ce qui permet d'en étendre l'usage aux pièces de fer des fourneaux, etc. La régularité de l'enduit ne laisse en outre rien à désirer, et l'on peut en recouvrir des toiles métalliques, des tamis, etc.

Si la marmite a été portée à une température trop élevée, les objets perdent leur brillant et deviennent d'un noir mat; en même temps l'enduit est moins résistant.

### Sur la richesse des dissolutions de tungstate neutre de soude, par M. BENNO FRANZ (1).

Pour préparer ce sel, dont les applications dans les arts deviennent de plus en plus nombreuses, on mélange 100 p. de soude calcinée pure, 150 p. de wolfram porphyrisé et 15 p. de nitrate de soude, et on fond le mélange en le brassant fréquemment, dans un four à réverbère dont la partie concave en fonte peut contenir un quintal et demi (75 kilog.). L'opération dure de 4 à 5 heures pour une charge et nécessite 75 kilog. de charbon.

En reprenant la masse fondue par l'eau bouillante on obtient une lessive qui, par la concentration, fournit des cristaux rhomboïdaux de tungstate de soude qu'on obtient plus pur après recristallisation.

Quant aux eaux mères, on les verse dans un excès d'acide chlorhydrique étendu de son volume d'eau et bouillant. On obtient ainsi de très-bel acide tungstique jaune, très-pur.

La partie de la masse fondue, insoluble dans l'eau, se prête très-bien à l'extraction de l'acide niobique dont elle contient jusqu'à 1 1/2 0/0.

Les cristaux de tungstate de soude renferment $NaO.WO^3 + 2HO$ (en équivalents). Voici le tableau indiquant les teneurs en sel cristallisé et en sel anhydre, pour la température de 24°,5. Nous ne transcrirons les résultat que de 2 en 2 0/0.

(1) *Journal für praktische Chemie*, nouv. sér., t. IV, p. 238 (1871), n° 15.

Digitized by Google

| Teneur en sel cristallisé. | Teneur en sel anhydre. | Densité de la solution. | Degré volumétrique de Gay-Lussac. | Teneur en sel cristallisé. | Teneur en sel anhydre. | Densité de la solution. | Degré volumétrique de Gay-Lussac. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| p. % | p. % | | | p. % | p. % | | |
| 1 | 0.891 | 1.004 | 99.60 | 24 | 21.382 | 1.204 | 83.05 |
| 2 | 1.782 | 1.012 | 98.81 | 26 | 23.163 | 1.227 | 81.49 |
| 4 | 3.564 | 1.029 | 97.18 | 28 | 24.945 | 1.250 | 80.00 |
| 6 | 5.345 | 1.045 | 95.74 | 30 | 26.727 | 1.274 | 78.49 |
| 8 | 7.127 | 1.059 | 94.43 | 32 | 28.509 | 1.305 | 76.62 |
| 10 | 8.909 | 1.075 | 93.02 | 34 | 30.291 | 1.335 | 74.90 |
| 12 | 10.691 | 1.092 | 91.58 | 36 | 32.073 | 1.364 | 73.31 |
| 14 | 12.673 | 1.110 | 90.09 | 38 | 33.855 | 1.397 | 71.58 |
| 16 | 14.254 | 1.130 | 88.49 | 40 | 35.636 | 1.430 | 6 993 |
| 18 | 16.036 | 1.147 | 87.18 | 42 | 37.418 | 1.460 | 68.49 |
| 20 | 17.818 | 1.166 | 85.76 | 44 | 39.200 | 1.492 | 67.02 |
| 22 | 19.600 | 1.185 | 84.39 | | | | |

**Emploi du cyanure rouge en photographie,**
par **M. W.-F. GINTL** (1).

On sait, d'après Gmelin, que le cyanure rouge dissous dans l'eau se décompose sous l'influence de la lumière en fournissant du ferrocyanure. L'auteur a pensé qu'il y avait à la fois une réduction produisant le ferrocyanure et une oxydation. Il a cherché à utiliser le phénomène d'oxydation pour l'obtention d'épreuves positives. On recouvre un papier spécial d'une solution de cyanure rouge au 1/10, additionnée d'une solution de 1 p. de gélatine dans 5 p. d'eau. Le papier immergé dans ce liquide et séché dans l'obscurité est recouvert d'une forte épreuve négative, et exposé pendant 10 minutes à 1 heure, selon l'intensité, à la lumière. Le papier ne semble pas sensiblement modifié aux endroits insolés ; immergé sans lavage préalable dans une solution étendue de perchlorure de fer, il fournit un très-beau positif bleu reproduisant les moindres détails de l'épreuve photographique. En employant parties égales de chlorure ferrique et d'acétate d'urane, la nuance au lieu d'être bleue est noir-brun verdâtre.

(1) Dingler's *Polyt. Journ.*, t. CCII, p. 387.

Digitized by Google

**Emploi du permanganate de potasse pour renforcer les épreuves photographiques au charbon, par M. SWAN (1).**

M. Swan a observé qu'en versant une solution de permanganate de potasse sur les épreuves au charbon on augmentait très-notablement l'intensité des tons. En effet, la gélatine adhérente aux parties insolées précipite et réduit l'acide permanganique.

**Sur le ciment de Scott, par M. Frod. SCHOTT (2).**

M. Scott, ingénieur anglais, a fait connaître, il y a un certain nombre d'années, les propriétés hydrauliques de la chaux exposée aux vapeurs du soufre en combustion. Le produit jaunâtre ne se délite plus dans l'eau, mais il fait prise avec elle.

M. H. Mangon (3) a donné une analyse de ce ciment en faisant remarquer que la moitié du soufre qu'il renferme y est contenu à l'état de sulfure et que c'est à celui-ci qu'il doit ses propriétés. Voici les résultats analytiques de M. Mangon :

| CaO | MgO | $Al^2O^3$ et $Fe^2O^3$ | $SiO^3$ | $SO^3$ | Eau, $CO^2$ et pertes. |
|---|---|---|---|---|---|
| 73.6 | 0 6 | 4.9 | 10.4 | 4.8 | 5.7 |

Il a en outre constaté la production de ciment par la calcination d'un mélange de chaux et de sulfite de chaux.

L'auteur a fait une série d'expériences pour préciser les conditions dans lesquelles se forme ce ciment. Il a d'abord chauffé dans un tube de la chaux pure sur laquelle il faisait passer, par aspiration, les produits de la combustion du soufre ou, pour se mettre dans les conditions les plus simples, par un courant d'acide sulfureux pur et sec. La chaux étant portée au rouge sombre, absorbe le gaz sulfureux avec incandescence; cette incandescence se propage d'un bout à l'autre de la colonne de chaux et, tant qu'elle se produit, il n'échappe pas trace d'acide sulfureux. Le courant d'acide sulfureux fut continué encore quelque temps après que le phénomène d'incandescence eut cessé. La chaux n'avait pas changé d'aspect; au contact de l'eau, elle ne se dissolvait pas et ne s'éteignait pas, quoiqu'il y eût dégagement de chaleur; mais après quelque temps, elle se prenait en une masse qui, après huit jours, avait acquis la dureté d'un bon ciment. Par

(1) (*Photographic News.*) Dingler's *Polyt. Journ.*, t. CCII, p. 388.

(2) *Dingler's Polyt. Journal*, t. CII, p. 52. Octobre 1871.—*Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. I, p. 296.

(3) *Bulletin de la Société d'encouragement.* Octobre 1864.

Digitized by Google

l'action d'acide chlorhydrique bouillant, elle donne, après dilution par l'eau bouillante, une solution claire; il en est de même par l'ébullition avec du sel ammoniac, ébullition pendant laquelle il se dégage de l'ammoniaque et du sulfure ammonique. L'acide chlorhydrique étendu ne l'attaque que très-lentement, en produisant un dégagement d'hydrogène sulfuré et un léger dépôt de soufre.

L'analyse décèle dans le produit la présence de la chaux, du sulfate, du sulfure et d'un peu de sulfite de calcium dans les rapports :

| | |
|---|---|
| Acide sulfurique ($SO^3$) | 30.65 |
| Chaux | 53.70 |
| Sulfure de calcium | 13.56 |
| Sulfate de chaux | 2.09 |
| | 100.00 |

Cette composition n'est du reste pas constante. Dans une opération où la chaux avait été portée immédiatement au rouge-blanc, on obtint moins d'acide sulfurique et de sulfure. Les différences observées sont évidemment dues à l'influence de la température.

Il était à présumer que le sulfate et le sulfure de calcium ne provenaient que de la décomposition du sulfite. Pour vérifier cette supposition, on prépara du sulfite de calcium en faisant passer un courant de $SO^2$ à travers du carbonate de chaux en suspension dans l'eau. Le sulfite formé se déposa sous la forme d'une poudre cristalline qui fut séchée à 120° dans un courant de $CO^2$; à cet état, il renfermait encore 8,66 % d'eau. Une portion A de ce sulfite fut chauffée à une température très-élevée; une seconde portion B, à une température plus basse. La masse était agglomérée. Le produit A durcissait par l'eau, tandis que le produit B se comporta comme du plâtre brûlé. Voici quelle était leur composition :

| | A | B |
|---|---|---|
| Acide sulfurique | 26.40 | 49.78 |
| Chaux | 69.45 | 34.58 |
| Sulfite de chaux | 1.67 | 1.08 |
| Sulfure de calcium | 2.48 | 14.56 |

Le produit B répond à la décomposition théorique du sulfite en sulfate et sulfure; mais le produit A a la composition du ciment de Scott.

L'auteur démontre ensuite que l'opération débute par la production du sulfite. La chaux pure, à froid, n'absorbe pas trace de gaz acide sulfureux sec; mais si on la chauffe, l'absorption a lieu avec une grande énergie; la température à laquelle commence cette absorption est

Digitized by Google

située entre 100° et le rouge sombre (1). Le produit obtenu dans ces circonstances n'est pas hydraulique, ne se délite pas avec l'eau et dégage de l'acide sulfureux par l'action de l'acide chlorhydrique.

Si l'on conduit l'opération comme pour faire du ciment, mais en l'arrêtant lorsque l'incandescence commence à se produire dans la partie antérieure de la colonne de chaux, on trouve celle-ci formée de trois portions distinctes; la première dégage $H^2S$ par l'action de HCl, la portion moyenne dégage $SO^2$ et la dernière s'éteint avec l'eau et est par conséquent formée uniquement de chaux.

*Préparation du ciment par le gypse et la chaux.* La proportion du sulfure de calcium dans le ciment de Scott, variant de 14 à 2 % sans que le durcissement du produit par l'eau en soit sensiblement modifié et même qu'il augmente plutôt lorsque la proportion de sulfure diminue, on peut en conclure que ce dernier n'est pas un principe essentiel. Au contraire, on obtient un bon ciment par le mélange de plâtre calciné et de chaux ; en sorte que le procédé de Scott n'est qu'un moyen détourné et dispendieux.

L'hydraulicité du mélange n'est pas liée à une proportion invariable ; ainsi on obtient des ciments hydrauliques par le mélange de 2 équiv. de plâtre avec 1, 2, 3, 4 et même 6 équiv. de chaux. Ces mélanges ne deviennent hydrauliques qu'après une calcination préalable et le degré d'hydraulicité dépend beaucoup de la température de la calcination.

La température la plus favorable est le rouge vif, et plus est forte la proportion de chaux, plus la température doit être élevée. Le produit s'agglutine et devient cristallin par le refroidissement. La température nécessaire est donc bien supérieure à celle que nécessite la décomposition du carbonate de chaux, aussi peut-on employer ce dernier.

C'est lorsqu'on emploie de 35 à 45 de chaux pour 100 de gypse que le ramollissement est le plus considérable, et il peut aller jusqu'à la fusion ; à mesure que la chaux diminue ou augmente, cette propriété diminue de nouveau. La plus grande fusibilité correspond au mélange à équivalents égaux de chaux et de sulfate de chaux. Le produit durcit parfaitement par l'eau.

*Conditions du durcissement.* Le ciment ou gypse, après avoir été

(1) On sait que la chaux ne se combine pas non plus à froid avec l'acide carbonique sec. Si l'on chauffe la chaux au-dessous du rouge naissant, l'absorption se produit, mais est bientôt suivie de dissociation si l'on continue à élever la température. (*Note de l'auteur.*)

Digitized by Google

moulu, ne s'échauffe pas avec l'eau, il ne commence à faire prise qu'après 12 heures environ; la masse qu'on obtient ainsi se raye encore à l'ongle, mais avec le temps elle acquiert la dureté des chaux moyennement hydrauliques; elle est alors compacte, à grain fin, susceptible de poli. La surface polie présente un ton vif entre le gris et le jaune. Le ciment devient le plus beau possible lorsqu'on le laisse durcir non sous l'eau, mais à l'air, en le maintenant humide. Le durcissement exige 15 jours à 3 semaines. Exposé sous l'eau pendant longtemps, il finit par se transformer de nouveau en une masse friable.

Pendant le durcissement, le ciment augmente de poids, par suite de la fixation d'eau. Une partie de cette eau ne se dégage qu'au rouge; l'autre, qui se fixe plus facilement, déjà vers 250°.

Un échantillon obtenu dans le rapport de $2SO^4Ca$ à $3CaO$ augmente après 12 heures de 15 % de son poids; après 2 jours de 17 %; après 4, 10 et 25 jours de 20,0, de 23,2 et de 24, 2 %.

Le ciment qui absorbe la plus grande quantité d'eau, 39,59 %, est aussi celui qui a le plus de tendance à durcir, c'est-à-dire celui obtenu avec 100 de gypse et 41,2 de chaux ($SO^4Ca + CaO$); avec une plus grande proportion de chaux la quantité d'eau absorbée présente des irrégularités; elle va d'abord en diminuant, puis elle augmente pour diminuer de nouveau. Une circonstance qui accompagne toujours le phénomène est une dilatation très-prononcée; nous ne pouvons reproduire les expériences de l'auteur à ce sujet. Cette dilatation est d'autant plus forte que le produit a été moulu plus fin, et le durcissement est d'autant plus complet que cette dilatation est plus faible. Ainsi du ciment en poudre grossière absorbe 24,13 % d'eau, devient très-dur, et la longueur de l'échantillon varie de $0^m,043$ (longueur de l'échantillon ayant fait prise avec l'eau) à $0^m,044$ ou $0^m,045$; le même ciment ayant l'apparence de la farine absorba 35,95 à 41,16 % d'eau, resta très-mou et atteignit une longueur de 5,5 à 6,7 centimètres. La quantité d'eau avec laquelle on fait prendre le produit moulu a une influence notable sur le durcissement.

La densité du ciment bien durci dans les expériences ci-dessus était de 2,899 (densité absolue; 2,089 densité apparente); celle du ciment mal durci obtenu avec le produit moulu fin était 1,909 (ou 1,066 pour la densité apparente).

La densité 2,899 est beaucoup plus forte que la densité calculée, qui est 2,127; il y a donc une contraction considérable malgré la dilatation que produit l'absorption de l'eau.

*Considérations pratiques.* Il résulte des expériences dont nous n'avons donné qu'un aperçu : que le meilleur mélange pour ciment au gypse est

Digitized by Google

celui qui correspond à équivalents égaux de gypse et de chaux, porté au rouge-blanc, c'est-à-dire jusqu'à commencement de fusion. Le produit doit être moulu assez grossièrement (sable); on peut pourtant y mélanger du produit plus fin (farine). Les expériences en grand pourront seules indiquer le numéro du tamis à employer. Dans la prise avec l'eau, on doit éviter l'emploi d'un excès d'eau. Un trop long séjour dans l'eau est préjudiciable parce qu'il diminue le durcissement une fois obtenu. Il vaut mieux en général laisser achever le durcissement à l'air, en maintenant le ciment humide. Ce ciment, d'un beau poli, pourra avantageusement être employé comme stuc.

### Note sur les propriétés hydrauliques du gypse calciné, par M. Fred. SCHOTT (1).

Le plâtre ordinaire, calciné dans un creuset de Hesse aux plus hautes températures que peut donner un fourneau à vent alimenté au coke, se fritte sans fondre, devient gris jaunâtre, cristallin et difficile à pulvériser. Sa densité est égale à 3,195. La masse broyée et délayée avec de l'eau ne s'échauffe pas, mais fait prise au bout de 24 heures et durcit jusqu'à une certaine limite, passé laquelle elle se dilate de nouveau au contact de l'eau.

Le plâtre ainsi calciné a perdu 2,53 à 3,02 p. 100 d'acide sulfurique; il est devenu alcalin. Après son séjour au contact de l'eau suivi d'une dessiccation dans le vide sec, il peut perdre par une seconde calcination de 7,8 à 10 p. 100 d'eau selon la durée d'immersion.

L'auteur cherche à prouver que les propriétés hydrauliques ne dépendent pas de la présence d'une petite quantité de chaux (1,77 à 2,11 p. 100) devenue libre, car elles ne disparaissent pas après saturation de cette chaux libre par un acide ou élimination par l'eau sucrée. L'anhydrite naturelle n'est pas hydraulique, mais elle le devient par calcination. Il existe donc une modification hydraulique du sulfate de chaux anhydre susceptible de durcir au contact de l'eau, mais au bout de quelques semaines seulement. L'absorption de l'eau est moins considérable qu'avec le plâtre ordinaire, mais la dureté du produit résultant est plus grande; ce dernier prend un aspect qui rappelle l'albâtre.

### Note sur le durcissement des chaux magnésiennes hydrauliques, par M. HAUENSCHILD (2).

On emploie comme éléments essentiels des mortiers hydrauliques non-seulement les silicates aluminico-calciques, mais encore la chaux

(1) Dingler's *Polyt. Journ.*, t. CCII, p. 355.
(2) Dingler's *Polyt. Journ.*, t. CCII, p. 386.

Digitized by Google

dolomiteuse et même la magnésie pure. Le durcissement dépend dans ce dernier cas de la formation d'hydrate de magnésie. D'après les analyses de l'auteur, on trouve sur le versant nord des monts de la Mort, dans l'Autriche supérieure, des dépôts de calcaires magnésiens offrant la même composition que ceux employés en Amérique. Vue au microscope, la masse se compose de petits rhomboèdres disposés irrégulièrement les uns par rapport aux autres et peu adhérents; en la travaillant avec de l'eau, les cristaux se juxtaposent par leurs faces planes et adhèrent plus fortement les uns aux autres après la dessiccation. Après la calcination qui élimine l'acide carbonique et l'addition d'eau, la magnésie n'absorbe pas plus d'eau que n'en nécessite son hydratation; la cohésion du produit empêche la pénétration d'une plus forte proportion de liquide, qui détruirait la cohésion des particules de chaux. L'augmentation de volume qui accompagne l'hydratation de la magnésie produit le durcissement en rapprochant les molécules. Il résulte des observations de l'auteur qu'il y a avantage à travailler la masse et à la comprimer pendant qu'elle s'hydrate.

**Fabrication du colcothar chez MM. SCHLOER et LEROUX (1).**

Le minerai de fer (oxyde hydraté) aussi pur que possible est calciné dans un four à réverbère. Le produit refroidi est pulvérisé au moyen de pilons de fer, et sous l'influence d'un courant d'eau qui se déverse par le haut du réservoir. Les particules entraînées se déposent dans des caisses de repos et sont pulvérisées une seconde fois à la meule et tamisées.

On peut aussi pulvériser le minerai sans le calciner préalablement, le chauffer ensuite dans des cylindres en fer, le pulvériser de nouveau et le tamiser.

**Préparation du sulfate de fer comme produit secondaire de la fabrication des objets en fer (2).**

M. Kugel utilise les liqueurs acides qui ont servi de rongeant et les verse dans une chaudière épaisse en fonte, contenant des rognures de fer. Le liquide marquant au début 26° Baumé est amené à 40°, puis écoulé dans de vieux tonneaux à huile où il cristallise. 600 livres de sulfate ferreux n'exigent pas plus de 360 livres de charbon de terre.

(1) Dingler's *Polyt. Journ.*, t. CCII, p. 304.
(2) Dingler's *Polyt. Journ.*, t. CCII, p. 304.

Digitized by Google

### Sur la composition des argiles réfractaires, par M. C. BISCHOFF (1).

Après un grand nombre d'essais, l'auteur est arrivé à cette conclusion importante que, dans la plupart des cas, l'analyse d'une argile est une indication certaine sur son degré de résistance au feu. Ce degré était mesuré en maintenant l'argile au rouge-blanc jusqu'à ce qu'un fil de fer ou de platine y entrât en fusion.

L'estimation du degré pyrométrique d'une argile réfractaire est donnée en général : 1° par le rapport de l'alumine au fondant ; 2° par celui de l'alumine à la silice. Plus une argile renferme d'alumine pour la même quantité de fondant, plus elle est réfractaire ; au contraire, sa fusibilité augmente avec la proportion de silice. De deux argiles renfermant l'alumine et le fondant dans le même rapport, c'est celle qui contient le moins de silice qui est la plus réfractaire. Sauf certains cas déterminés, deux argiles renfermant l'alumine, le fondant et la silice dans les mêmes rapports, présentent le même degré de résistance au feu.

Si l'on rapporte toutes les argiles à la formule générale

$$mAl^2O^3 + nSiO^2 + RO,$$

le degré de résistance est indiqué par le rapport $\frac{m}{n}$; plus ce quotient est fort, plus l'argile est réfractaire.

Voici les résultats de l'auteur pour 7 argiles qu'il prend comme type :

| Variété d'argile. | m. | n. | m : n | Degré de résistance. | Tenacité. |
|---|---|---|---|---|---|
| 1. de Saarau (Silésie) : | | | | | |
| *a.* Moyenne de 1000 quint.. | 16.39 | 1.69 | 9.70 | 100 | 2 |
| *b.* Echantillon trié..... | 19.25 | 1.38 | 13.95 | — | — |
| 2. Kaolin lavé de Zettlitz (Bohême)..... | 12.82 | 1.35 | 9.49 | 60 à 70 | 3 |
| 3. *a.* Argile blanche non lavée, très-riche en silice, de Saarau..... | 14.15 | 5.01 | 2.82 | 50 | 2 à 2.5 |
| *b.* Arg. d'Andennes, très-grasse et liante..... | 6.86 | 1.63 | 4.21 | 50 | 10 à 11 |
| 4. De Müllheim près Coblentz..... | 5.96 | 1.51 | 3.95 | 45 | 9 à 10 |
| 5. Terre à poterie de Grünstadt..... | 3.65 | 1.54 | 2.37 | 30 environ. | 8 |
| 6. Oberkaufungen, près Cassel..... | 4.41 | 2.37 | 1.86 | 20 | 9 |
| 7. Nidergleis an der Sieg... | 3.89 | 2.37 | 1.06 | 10 | 8 à 9 |

(1) *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. cc, p. 110 et 289. — *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. x, p. 496 (1871), n° 4.

Digitized by Google

L'exception que présente le n° 3 *a* tient à ce qu'une partie de la silice est en grains de la grosseur d'une tête d'épingle. En effet, cette variété s'est trouvée beaucoup plus fusible après avoir été préalablement réduite en poudre fine. Une divergence analogue, mais beaucoup moins prononcée, s'observe entre les échantillons 1 *a* et 2.

Le rapport entre la quantité de silice et celle du fondant (oxyde RO) ne fournit pas d'indication sur la valeur pyrométrique d'une argile. Dans certains cas, l'abaissement dans le pouvoir réfractaire est accompagné de l'abaissement de ce rapport; dans d'autres cas, c'est l'inverse qui se produit.

L'auteur a constaté que pour certains rapports la fusibilité augmente avec la proportion d'alumine, ce qui paraît paradoxal.

Lorsqu'on mélange intimement 100 parties de quartz porphyrisé avec 1, 2 et 4 parties d'alumine et qu'on expose le mélange au rouge vif, celui qui renferme 4 % d'alumine fond plus rapidement que celui à 2 et à 1 %.

Si, d'un autre côté, on mélange 100 parties de quartz avec 1, 2 et 4 % de magnésie, la fusibilité augmente avec la proportion de cette dernière, ce qui était connu. Mais, en même temps, il faut remarquer que les échantillons d'argile se ramollissent plus facilement que ces mélanges magnésiens. L'auteur a fait les essais suivants sur des mélanges moulés en petits cylindres et exposés à la température de fusion du fer et à celle du platine.

| | Fusion du fer. | Fusion du platine. |
|---|---|---|
| 1 % magnésie. | Rayé par une aiguille. | N'est pas rayé; aspect mat. |
| 2 — | Id. | Id. |
| 3 — | N'est plus rayé. | Id. avec quelques points brillants. |
| 4 % alumine. | Encore rayé. | Apparence de vitrification. |
| 2 — | N'est plus rayé. | Vitrification plus prononcée. |
| 3 — | Commencement de fusion. | Vitrification très-apparente. |

Il en résulte ce fait, encore plus paradoxal, que l'alumine peut agir comme un fondant plus énergique que la magnésie. Mais les proportions ci-dessus ne s'observent pas en général dans les argiles (ce sont alors des sables argileux). Mais ces essais montrent qu'il faut tenir compte du double rapport entre la silice, l'alumine et le fondant, pour prévoir la puissance réfractaire des argiles.

### Récipient à glace économique (1).

Pendant les gelées de l'hiver, on dispose sur une aire ombragée et couverte de mousse de gros fragments de glace que l'on rapproche le

(1) Dingler's *Polyt. Journ.*, t. CCII, p. 302.

Digitized by Google

plus possible. Les vides sont comblés avec de la glace pilée ; on arrose avec de l'eau et, lorsque par suite de la gelée le tout ne forme plus qu'un seul bloc compacte, on construit une seconde assise sur la première, et ainsi de suite. On forme ainsi un bloc unique de dimensions variables suivant l'importance de la glacière. Ce bloc est recouvert d'une épaisse couche de mousse. Le tout est couvert d'un toit en chaume reposant sur des piquets en bois. On enlève la glace par le haut suivant les besoins.

**Emploi du tannin dans le traitement du vin (1).**

Le tannin ajouté au vin précipite les matières albuminoïdes et celles susceptibles de se transformer en ferment. Le vin, traité par une quantité suffisante de tannin et filtré, est clair et susceptible de se conserver longtemps. On peut enlever par un collage le petit excès de tannin ajouté et communiquer encore au liquide une plus belle apparence. Pour une pièce de 1,200 litres, on emploie 120 grammes de tannin. Ce procédé s'applique surtout aux vins blancs et aux vins jeunes qui doivent être rapidement expédiés.

**Extrait de houblon, par M. E. NEWTON (2).**

L'auteur épuise le houblon par de l'essence de pétrole très-légère. Après élimination du dissolvant, il reste un extrait sirupeux.

**Conservation du houblon, par M. Ed. SCHAAR (3).**

M. Schaar propose l'emploi d'une basse température pour conserver le houblon.

**Essai du phénol brut, par M. G. LEUBE (4).**

L'auteur utilise la réaction colorée que donne le perchlorure de fer (1 p. $Cl^3Fe^2$ + 9 p. d'eau). L'acide phénique donne une coloration bleue d'autant plus intense qu'il est plus pur.

(1) Dingler's *Polyt. Journ.*, t. CCII, p. 310.
(2) Dingler's *Polyt. Journ.*, t. CCII, p. 310.
(3) Dingler's *Polyt. Journ.*, t. CCII, p. 309.
(4) Dingler's *Polyt. Journ.*, t. CCII, p. 308.

Digitized by Google

**Emploi du phosphate de baryte dans la conservation du bois, par M. Arm. MULLER (1).**

L'auteur a imprégné le bois d'une solution à 7 p. 100 de phosphate de soude, puis après dessiccation, d'une solution à 13 p. 100 de chlorure de baryum. Après une exposition dans de la terre humide, à proximité d'une fosse d'aisance, il a constaté au bout d'un an environ la parfaite conservation du bois.

**Précaution à prendre dans le maniement des matières explosives, par M. Ph. NEUMANN (2).**

En se fondant sur diverses considérations et sur les observations de Bianchi, l'auteur propose d'atténuer les dangers de la fabrication du fulminate de mercure en opérant le grainage et les mélanges dans une atmosphère raréfiée.

**Essai du pétrole au point de vue de son inflammabilité, par M. Van der WEYDE (3).**

On remplit un tube en verre fermé par un bout avec le pétrole à essayer, on bouche l'extrémité ouverte avec le doigt et on le renverse sur une cuve à eau portée à 44°. Le volume des gaz qui se réunissent à la partie supérieure de l'éprouvette donne la mesure de l'inflammabilité.

**Sur la préparation de la nitroglycérine et sur ses propriétés, par M. P. CHAMPION (4).**

Les meilleures proportions pour préparer la nitroglycérine en grand sont 380$^{gr}$ de glycérine à 31°, 1000$^{gr}$ d'acide nitrique fumant, de 50°, et 2000 d'acide sulfurique. Le rendement est de 760$^{gr}$ de nitroglycérine. On ajoute peu à peu, dans les proportions indiquées, la glycérine à 100$^{gr}$ du mélange acide maintenu froid en la faisant couler sur les parois du vase, on agite quelques instants avec une baguette de verre, puis on verse le mélange dans l'eau. La nitroglycérine se dépose : on la lave à l'eau, on la prive d'acide libre par du bicarbonate de soude

(1) Dingler's *Polyt. Journ.*, t. CCII, p. 390.
(2) Dingler's *Polyt. Journ.*, t. CCII, p. 272.
(3) Dingler's *Polyt. Journ.*, t. CCII, p. 301.
(4) *Comptes rendus*, t. LXIII, p. 42. — Voir la note de MM. Girard, Millot et Vogt (*Bullet. de la Soc. chim.*, t. XV, p. 149).



Digitized by Google

ou du carbonate de chaux, puis on la sèche sur du chlorure de calcium, qui ne doit pas être alcalin.

La nitroglycérine pure est un liquide oléagineux incolore et inodore, d'une saveur d'abord douceâtre, puis brûlante. Densité = 1,60. Elle se dissout en toute proportion dans l'éther, et un peu dans l'alcool à 50°. Elle se volatilise un peu au-dessous de 100°; sa tension de vapeur dans le vide est de $5^{mm}$ à 15°, de $27^{mm}$ à 87° et de $30^{mm}$ à 100°. Elle s'épaissit à — 15° et cristallise à — 20°. Un excès d'acide nitrique ou sulfurique la décompose. Traitée par la soude concentrée, elle donne du nitrate; elle ne détone qu'à 257°. Au rouge, elle prend l'état sphéroïdal et se volatilise sans détoner.

### Analyse des allumettes de sûreté suédoises, par KRIWANECK (1).

Les allumettes suédoises s'allument très-facilement sur la surface légèrement rugueuse, brun rougeâtre, qui se trouve des deux côtés de la boîte; si leur non-inflammabilité sur une surface rugueuse quelconque n'est pas absolue, elle est cependant suffisante pour empêcher les accidents auxquels donnent lieu les allumettes phosphorées ordinaires. On a trouvé pour la masse qui recouvre le bout de bois :

| | |
|---|---|
| Verre pilé | 8.77 |
| Gélatine | 7.12 |
| Chromate neutre de potasse | 7.36 |
| Chlorate de potasse | 46.76 |
| Hydrate ferrique | 5.39 |
| Peroxyde de manganèse | 13.07 |
| Soufre | 7.41 |
| Eau hygroscopique | 4.22 |

Masse étalée sur la surface à frotter :

| | |
|---|---|
| Gélatine | 3.65 |
| Hydrate ferrique | 3.19 |
| Peroxyde de manganèse | 13.06 |
| Sulfure d'antimoine | 50.34 |
| Phosphore amorphe | 29.91 |

L'extrémité du bois est imprégnée de paraffine, probablement mélangée d'un peu de suif. Le bois est du tilleul ou du peuplier.

### Recherche de l'acide tartrique dans l'acide citrique du commerce, par M. HAGER (2).

*Première méthode.* On dissout 4 gram. de potasse caustique fondue dans 60 cent. cubes d'eau et l'on ajoute à la liqueur 30 cent. cubes

(1) Dingler's *Polyt. Journ.*, t. CCII, p. 391.
(2) Dingler's *Polyt. Journ.*, t. CCII, p. 387.

Digitized by Google

d'alcool à 90 p. 100. On verse ce liquide dans une ou deux assiettes en verre à fond plat, de manière à former une couche liquide de 6 millimètres d'épaisseur. On y place ensuite, en les séparant par une distance de 3 à 5 centim., plusieurs cristaux grands et petits de l'acide citrique à essayer. L'assiette repose sur un fond noir et parfaitement tranquille. Au bout de 2 à 3 heures, les cristaux d'acide citrique sont complétement dissous en laissant un très-faible résidu pulvérulent. Les cristaux d'acide tartrique, au contraire, ont peu diminué, sont devenus opaques et sont entourés d'une masse cristalline blanche.

*Deuxième méthode.* On verse sur une assiette une solution très-étendue et transparente de permanganate de potasse, rendue fortement alcaline par addition de potasse fondue, et on dispose çà et là des cristaux du produit à essayer, en les espaçant de 3 à 5 centimètres. Au bout de 1 à 2 heures de repos, on trouve les cristaux d'acide tartrique incomplétement dissous, entourés d'une auréole incolore ou jaune; les cristaux d'acide citrique sont dissous et laissent une tache verte, avec teinte bleue violacée.

La première méthode est plus sûre que la seconde.

**Elimination de la levûre des tonneaux**, par **M. DELDEVEZ** (1).

M. Deldevez, de Clermont-Ferrand, élimine le dépôt de levûre des tonneaux de vin par un procédé inverse de celui qui est généralement suivi. Au lieu de faire écouler le vin clarifié et de laisser la levûre, il fait sortir le dépôt de levûre par un robinet convenablement placé et communiquant avec un petit tonnelet, placé au-dessous du grand, où le dépôt s'accumule.

**Sur le procédé Seyferth pour l'épuration des sirops,**
**par M. B. DUREAU** (2).

Le procédé Seyferth consiste dans l'introduction de l'acide sulfureux dans la cuite. La solution aqueuse faible arrive directement dans l'appareil à cuite, par un petit tuyau qui descend au fond de l'appareil. Dans le cas où la réaction alcaline s'affaiblit trop, on arrête l'arrivée de l'acide sulfureux et dans celui où, par accident, la dose d'acide sulfureux serait trop grande, on corrigerait l'acidité de la liqueur par l'introduction de nouveau sirop. Ce procédé a été introduit récemment en France, dans l'usine de Chevry-Cossigny (compagnie de Fives-Lille).

(1) Dingler's *Polyt. Journ.*, t. CCII, p. 311.
(2) *Bulletin de la Société d'encouragement*, t. XVIII, p. 507. Novembre 1871.

Digitized by Google

L'acide sulfureux agit sur les alcalis et produit une décoloration notable du sucre. Il n'entre pas seulement en combinaison avec les alcalis libres et le carbonate de chaux, il décompose en outre les sels organiques, dont les acides sont alors entraînés par la vapeur d'eau; la cristallisation du sucre se trouve facilitée par l'élimination de ces matières étrangères.

**Méthode pour doser l'acide carbonique dans les gaz de la saturation dans la fabrication du sucre, par M. C. STAMMER (1).**

Le tube mesureur est fermé à la partie supérieure par un robinet en verre immédiatement au-dessous duquel commence la graduation, par le n° 50. L'extrémité opposée plonge dans un cylindre rempli d'eau pure.

On remplit le tube du gaz à essayer, en expulsant directement l'air par un courant rapide de ce gaz entrant par le robinet. Le reste de l'opération, mesurage et absorption, n'offre rien d'original.

**Purification de l'eau au moyen de la chaux, par M. John STINGL (2).**

On purifie depuis longtemps, à la gare Sud de Vienne, l'eau destinée à l'alimentation des chaudières au moyen de l'eau de chaux. (Procédé de M. Bérenger, inspecteur des machines.)

L'eau précipitée par la chaux est passée sous pression par un filtre spécial. Au moyen de 10 à 15 filtres de 3 pieds cubes, on purifie 13,000 pieds cubes d'eau par jour.

*Composition de l'eau sur* 1000 *parties.*

| | Avant purification. | Après purification. |
|---|---|---|
| Degrés hydrotimétriques | 26° | 8°.50 |
| ClNa | 0.8029 | 0.8237 |
| ClMg | 0.2986 | 0.2892 |
| $SO^3CaO$ | 1.9398 | 1.6796 |
| $CO^2CaO$ | 1.883 | 0.0292 |
| $CO^2MgO$ | 1.4729 | 0.0178 |
| $SiO^2$ | 0.0715 | 0.0580 |
| Matière organique | 1.9853 | 1.4370 |
| | 8.454 | 4.3345 |

Le dépôt dans les chaudières est non adhérent, floconneux (3).

(1) Dingler's *Polyt. Journ.*, t. CCII, p. 368.

(2) Dingler's *Polyt. Journ.*, t. CCII, p. 364.

(3) Ce procédé ou celui qui consiste à employer un mélange de chaux et de soude caustique est en usage depuis des années dans nombre d'usines françaises. (*Rédaction.*)

Digitized by Google

**Recherches sur les écorces de quinquinas**, par **M. O. HESSE** (1).

M. Grahe a fait connaître le moyen de distinguer les vraies écorces de quinquina des fausses et de celles qui ont été épuisées. Les vraies écorces de quinquina, chauffées dans un tube, fournissent des gouttelettes goudronneuses rouges, ce que ne font pas les autres.

Les véritables écorces de quinquina qui ne renferment pas d'alcaloïdes ne produisent pas cette réaction, tandis que les fausses écorces, qui en contiennent, la produisent. La réaction est donc spéciale aux alcaloïdes du quinquina, que ces alcaloïdes soient contenus dans du faux quinquina ou dans le vrai.

L'auteur a examiné une écorce de faux quinquina, donnant cette réaction, qu'il nomme, avec M. Fluckiger, *China cuprea* à cause de sa belle couleur rouge caractérisque. Sa poudre, d'un rouge bleuâtre, donne par l'ammoniaque une solution pourpre. Les acides ajoutés à cette solution en séparent un précipité brun-rouge; la liqueur filtrée, traitée de nouveau par l'ammoniaque, fournit une coloration violette, puis des flocons pourpres. Le tannin contenu dans cette écorce et qui colore le chlorure ferrique en vert est donc différent de celui contenu dans les vrais quinquinas.

Cette écorce est remarquable par sa teneur en alcalis :

| | | |
|---|---|---|
| Quinine pure | 1.20 | 1.26 |
| Conchinine | 0.46 | 0.28 |
| Cinchonine | 0.22 | 0.24 |
| Bases amorphes | 0.37 | 0.34 |
| Total | 2.25 | 2.12 |

L'auteur n'y a trouvé ni quinidine ni paricine. Les bases amorphes paraissent surtout formées de quinoïdine.

**Coloration des bois de placage**, par **M. C. PUSCHER** (2).

Les bois de placage ne se teignent que superficiellement, mais lorsqu'on les passe d'abord pendant 24 heures dans de la soude à 10 % et bouillante, ils peuvent aussi se teindre intérieurement; à l'état humide, ils sont alors flexibles comme du cuir. Il faut, après les avoir passés à la soude, les dessécher en les comprimant entre des feuilles de carton. Le bois ainsi préparé, placé dans une décoction

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 818 (1871), n° 15.
(2) Dingler's *Polyt. Journ.*, t. CCII, p. 95. Octobre 1871.

Digitized by Google

concentrée et bouillante de bois de Campêche pendant 24 heures, puis dans une solution chaude de sulfate de fer (1 p. de sel pour 30 parties d'eau), se colore de part en part en un très-beau noir.

Pour colorer le bois en jaune, on le passe dans un bain de 1 p. d'acide picrique dissous dans 60 p. d'eau et saturé par de l'ammoniaque.

La coloration rouge s'obtient par la coralline.

La seule couleur qui teigne le bois dans toute sa masse, sans passage préalable à la soude, est un beau gris d'argent qu'on obtient en laissant baigner le bois de placage pendant 24 heures dans une solution de sulfate ferreux (1 p. de sel pour 100 p. d'eau).

### Teinture des plumes en ponceau et en brun-rouge (1).

La teinture des plumes en ponceau exige les mêmes produits que la teinture pour laine.

On dissout dans une chaudière $0^k,090$ d'acide oxalique,
$0^k,015$ de sel d'étain,
puis on ajoute $0^k,120$ de cochenille.

On fait bouillir, puis on refroidit brusquement le bain de teinture. On trempe alors les plumes bien nettoyées, et on les laisse pendant une demi-heure dans le bain bouillant; on les retire et on les laisse deux heures sans les rincer; après ce temps on les lave à grande eau.

*Teinture en brun-rouge.* — On dissout $0^k,250$ d'alun et 0,500 de curcuma, on décante la liqueur, qu'on laisse refroidir. On y plonge alors les plumes, qui pour les doses indiquées doivent peser 2 kil., et on les y laisse pendant 12 à 15 heures; on les lave et on achève de les teindre à chaud dans un bain de fustet. On nuance la couleur en les faisant bouillir dans des bains de campêche ou de bois rouge. Lorsqu'elles sont au ton désiré, on les lave à grande eau, puis on les passe dans de l'eau froide où l'on a délayé de l'amidon; enfin on les sèche et on les secoue pour enlever la poussière.

### Sur l'aurine,
par MM. R.-S. DALE et C. SCHORLEMMER (2).

L'aurine ou coralline jaune est un produit commercial résultant de l'action de l'acide oxalique sur le phénol (Kolbe et Schmitt). C'est un mélange de différents corps dont les auteurs ont extrait la matière

(1) *Reimann's Farbenzeitung.*
(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 574 (1871), n° 14.

Digitized by Google

colorante pure. Celle-ci cristallise dans l'acide acétique concentré en belles aiguilles rouge-orange, à éclat adamantin, ou en aiguilles d'un rouge foncé avec des reflets d'un bleu d'acier. Ces dernières renferment de l'eau de cristallisation qu'elles perdent à 160° en devenant vertes. Chauffé plus fort, le corps fond et se prend par le refroidissement en une masse amorphe.

La combinaison anhydre renferme $C^{24}H^{18}O^6$; les cristaux rouge-orange renferment en outre $2H^2O$ et les cristaux rouge foncé, $2\,1/2\,H^2O$.

MM. Kolbe et Schmitt ont déjà mentionné la production d'un composé incolore par l'action du zinc sur l'aurine en solution alcaline. La solution réduite donne avec les acides un précipité cristallin blanc, qui cristallise dans l'acide acétique en prismes monocliniques jaunâtres, durs et transparents, ne renfermant pas d'eau de cristallisation et ayant pour composition $C^{24}H^{20}O^4$.

L'aurine pure, chauffée avec de la poussière de zinc, fournit de la benzine et des produits à points d'ébullition plus élevés.

### Sur l'acide rosolique, par M. H. FRESENIUS (1).

Les deux principaux modes de préparation de l'acide rosolique sont ceux de MM. Kolbe et Schmitt et de MM. Caro et Wanklyn. Le premier consiste à chauffer à 150-160° un mélange de 1 p. d'acide oxalique, 1 1/2 p. de phénol et 2 p. d'acide sulfurique concentré. Le second repose sur l'action du nitrate de potasse sur une solution acide de fuchsine et sur celle de l'acide chlorhydrique sur la combinaison diazoïque formée.

L'auteur a purifié cet acide rosolique en le transformant en sel de magnésie et précipitant par le sel ammoniac sa solution dans l'eau bouillante, répétant ce traitement jusqu'à ce que le ferricyanure de potassium alcalin ne le colore plus, puis le décomposant par HCl et faisant cristalliser l'acide rosolique dans l'alcool ou dans l'acide acétique. Il cristallise dans le premier de ces liquides en longues aiguilles feutrées; dans le second, en prismes rhombiques d'un vert foncé par réflexion et d'un beau rouge par transparence. Son analyse présente beaucoup de difficultés; elle a conduit aux nombres

$$C = 69{,}19 - 68{,}96,\ H = 5{,}41 - 5{,}34.$$

L'acide rosolique fond à 156° en une masse amorphe, d'un vert de cantharides, en perdant 9,8 0/0 de son poids; cette perte s'élève à

(1) *Journal für praktische Chemie*, nouv. sér., t. III, p. 477 (1871), n° 10.

Digitized by Google

14,8 à 170°. L'auteur n'a pas pu obtenir de sels de composition constante.

Fondu avec de la potasse, il paraît donner de l'acide leucorosolique. On obtient un dérivé incolore analogue par l'action de la limaille de fer et de l'acide acétique.

L'acide nitrique donne un dérivé nitré cristallisable.

Distillé avec la poudre de zinc, il fournit un produit cristallin possédant l'odeur du diphényle.

### Sur la matière colorante de la cochenille, par MM. C. LIEBERMANN et W.-A. VAN DORP (1).

Pour arriver à des données relatives à la constitution de la cochenille, il était nécessaire d'étudier d'abord l'acide nitrococcusique, le mieux connu des produits de décomposition de cette matière colorante. Cet acide, qui renferme $C^8H^5(AzO^2)^3O^3$, est bibasique et dérive peut-être, d'après M. Strecker, d'un acide crésotique.

On prépare facilement cet acide en introduisant peu à peu du carmin de cochenille pulvérisé dans de l'acide nitrique de 1,37 de densité. Lorsqu'on évapore, après cessation des vapeurs rouges, on obtient une bouillie cristalline formée par les acides oxalique et nitrococcusique, faciles à séparer par cristallisation dans l'eau acidulée; l'acide oxalique reste dissous et l'acide nitrococcusique se dépose en lames argentées.

Chauffé à 180° avec de l'eau, cet acide donne une huile jaune qui se prend, avant le refroidissement complet, en aiguilles peu solubles dans l'eau et se séparant par conséquent facilement de l'acide non décomposé. A l'ouverture des tubes, il se dégage de l'acide carbonique. Les aiguilles présentent la composition et les propriétés du trinitrocrésol

$$C^7H^4(AzO^2)^3.OH;$$

elles fondent à 104°. La combinaison potassique $C^7H^4(AzO^2)^3OK$ cristallise en aiguilles jaunes.

La même décomposition se produit par l'action de HCl fumant, à 180°. Lorsqu'on chauffe la solution du carmin de cochenille dans l'acide sulfurique, la couleur jaune-rouge passe au violet à 120°, et il se dégage $CO^2$ et $SO^2$; si l'on maintient quelque temps la température à 140-150°, il se précipite par l'addition d'eau des flocons bruns que les auteurs nomment *ruficoccine*, et qu'on purifie par dissolution dans

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 655 (1871), n° 12.

Digitized by Google

l'alcool. Cette matière colorante est peu soluble dans l'eau froide; sa solution alcoolique possède une belle fluorescence jaune. Chauffée, elle se sublime en aiguilles rougeâtres, en donnant des vapeurs rouges. Elle colore les mordants comme la cochenille, mais avec moins d'éclat.

Elle a pour composition $C^{16}H^{12}O^6$. Elle présente une grande analogie avec l'acide rufigallique et avec la matière colorante dérivée de l'acide opianique $C^{14}H^8O^6$. Il est très-probable qu'elle dérive du diméthylanthracène et que sa constitution est représentée par la formule

$$C^{14}H^2\begin{cases}(CH^3)^2\\(OH)^4\\O^2\end{cases}$$

Les auteurs admettent qu'elle dérive de la substance qui, par nitration, donne l'acide nitrococcusique.

$$2\left(C^6H^2\begin{cases}CH^3\\(OH)^2\\COOH\end{cases}\right) - 2H^2O = C^{14}H^2\begin{cases}(CH^3)^2\\(OH)^4\\O^2\end{cases}$$

Par l'action de la poudre de zinc, la ruficoccine donne un hydrocarbure analogue à l'anthracène, fusible à 190°, et donnant avec l'acide picrique une combinaison rouge.

Les chiffres de l'analyse de la ruficoccine sont sensiblement ceux que MM. Hlasiwetz et Grabowsky ont trouvés pour la coccinine qui se produit par l'action de la potasse fondue sur le carmin de cochenille. La coccinine se comporte comme l'hydroquinne de la ruficoccine, car, oxydée à l'air, elle présente les mêmes caractères de coloration.

### Sur les matières colorantes dérivées des phénols, par M. Ad. BAEYER (1).

En poursuivant l'étude de la réaction qui donne naissance à la galléine, etc., l'auteur a reconnu que l'acide phtalique n'agit pas seulement comme déshydratant, mais que sa molécule même participe à la réaction. Tous les phénols sont susceptibles de produire avec un grand nombre d'acides et d'aldéhydes des combinaisons analogues, qui ne sont pas des éthers. Quelques-unes de ces combinaisons sont des corps indifférents; d'autres se dissolvent dans la potasse en produisant des colorations intenses qui disparaissent sous les influences réduc-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 658 (1871), n° 12. — *Bulletin de la Société chimique*, t. XVI, p. 184.

Digitized by Google

trices. L'auteur donne à ces matières colorantes la terminaison *éine*, et à leurs produits de réduction la terminaison *ine*.

Phénol. L'anhydride phtalique n'agit pas sur le phénol bouillant; à une température plus élevée, il se produit une substance soluble dans la potasse avec une coloration violette, et à 300-400° des corps indifférents qui accompagnent ce premier produit, dont on peut augmenter le rendement par l'intervention d'acide sulfurique.

On chauffe à 120-130° un mélange de 10 p. de phénol, 5 p. d'anhydride phtalique et 4 p. d'acide sulfurique concentré; on obtient après plusieurs heures une masse rouge qui, traitée par l'eau bouillante, fournit une résine; celle-ci se transforme par l'ébullition avec la benzine en une poudre jaunâtre. L'acide chlorhydrique la précipite de sa solution potassique à l'état de flocons résineux blancs.

Ce corps renferme $C^{20}H^{14}O^4$; c'est la *phtaléine du phénol*, isomérique avec le phtalate de phényle

$$C^8H^4O^3 + 2C^6H^6O = C^{20}H^{14}O^4 + H^2O.$$

Le phénol, chauffé avec du chlorure de phtalyle, fournit par l'addition de potasse une huile insoluble qui est sans doute le phtalate de phényle; en même temps la solution prend la couleur rouge de la phtaléine, ce qui indique qu'il y a là deux réactions simultanées.

La phtaléine du phénol se dissout dans la potasse avec une belle couleur rouge fuchsine; cette solution se décolore lorsqu'on la traite par de la poudre de zinc, et l'addition d'acide sulfurique en sépare alors des grains blancs qui constituent la *phtaline du phénol* $C^{20}H^{16}O^4$, produite par conséquent par fixation de $H^2$. La phtaline donne avec la potasse une solution incolore qui rougit lentement à l'air. Chauffée à l'air, elle fond d'abord en restant incolore, mais ne tarde pas à rougir.

Les acides mellique et pyromellique se comportent comme l'acide phtalique; mais la réaction la plus intéressante est produite par l'acide oxalique, qui donne naissance à l'acide *rosolique*. MM. Dale et Schorlemmer (1) ont retiré de ce dernier une matière colorante, l'aurine, dans laquelle ils admettent $C^{24}H^{18}O^3$; l'auteur pense qu'elle contient $C^{25}H^{20}O^3$, formule qui s'accorde tout aussi bien avec les résultats analytiques. Ce composé donne un produit de réduction $C^{25}H^{20}O^4$ ($C^{24}$ d'après Dale et Schorlemmer), la *leucaurine*, qui probablement se forme avant l'aurine, suivant l'équation $CO^2 + 4C^6H^6O = C^{25}H^{20}O^4 + 2H^2O$; l'aurine se produisant ensuite en fixant $O^4$. La leucaurine a peut-être

(1) *Bulletin de la Société chimique*, t. XVI.

Digitized by Google

pour formule $C = (C^6H^4.OH)^4$. La nature complexe de l'acide rosolique peut s'expliquer en admettant que l'acide carbonique peut aussi agir d'après l'équation $CO^2 + 2C^6H^6O = C^{13}H^{10}O^3 + H^2O$.

α-Naphtol (1). Lorsqu'on chauffe du naphtol avec de l'anhydride phtalique, le liquide se colore en vert et il se dégage de l'eau. La masse refroidie, épuisée par l'alcool, laisse une substance blanche cristallisable dans la benzine. Cette substance est insoluble dans la potasse; la potasse alcoolique la transforme à chaud en un corps vert. Elle a pour composition $C^{28}H^{16}O^3$ et se forme sans doute d'après l'équation $C^8H^4O^3 + 2C^{10}H^8O = C^{28}H^{16}O^3 + 2H^2O$. Elle renferme $H^2O$ de moins que la *phtaléine du naphtol* et que son isomère le phtalate de naphtyle; c'est donc *l'anhydride de la phtaléine du naphtol* $C^6H^4\begin{cases}CO.C^{10}H^{16}\\CO.C^{10}H^{16}\end{cases}O$. Chauffé avec de l'anhydride sulfurique, cet anhydride donne un beau corps rouge ayant beaucoup d'analogie avec le *carminaphte* de Laurent et qui paraît renfermer $C^{28}H^{18}O^8$. Chauffé, il donne un sublimé d'anhydride phtalique et un composé ressemblant à l'alizarine, mais doué d'autres propriétés.

Le naphtol, chauffé avec de l'acide oxalique et de l'acide sulfurique, à 130°, donne une substance verte, soluble dans la potasse, et un corps blanc indifférent, paraissant être un mélange, et d'où l'on extrait par plusieurs cristallisations dans la benzine des cristaux blancs et brillants $C^{21}H^{12}O^2$ constituant l'*anhydride de la carbonéine du naphtol*. Le chlorure de phtalyle transforme à 100° le naphtol en un corps indifférent, un corps se dissolvant dans la potasse avec une coloration bleue, et un autre avec une coloration verte. Celui qui est soluble en bleu s'obtient, par une série de précipitations et de cristallisations de la benzine, à l'état de cristaux bruns $C^{28}H^{18}O^4$, formés d'après l'équation

$$C^8H^4O^2Cl^2 + 2C^{10}H^8O = C^{28}H^{18}O^4 + 2HCl.$$

L'anhydride pyromellique donne avec le naphtol une matière résineuse noire, soluble dans l'alcool et d'où l'on sépare, par précipitation fractionnée de la solution potassique par HCl, une poudre brune soluble en vert dans la potasse. Ce corps renferme $C^{30}H^{18}O^8$; c'est une *pyromellitéine acide du naphtol* :

$$C^{10}H^2O^6 + 2C^{10}H^8O = C^{30}H^{18}O^8.$$

Ce nouveau composé chauffé avec de la résorcine et un peu d'acide

(1) Les expériences sur le naphtol ont été exécutées par M. Grabowski, qui a publié une seconde note sur ce sujet (*Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 725 (1871), n° 13).

Digitized by Google

sulfurique donne une matière colorante analogue à la galléine, d'une nature très-complexe.

Résorcine. L'action de l'anhydride phtalique sur la résorcine, à 195°, donne la *phtaléine* de la résorcine (*fluorescéine*). Celle-ci cristallise dans l'alcool en croûtes brunes ; précipitée par HCl de sa solution potassique, elle constitue une poudre rouge brique $C^{20}H^{12}O^6$ ; le produit cristallisé renferme $C^{20}H^{12}O^5$, il est formé d'après l'équation :

$$C^8H^4O^3 + 2C^6H^6O^2 = C^{20}H^{12}O^5 + 2H^2O.$$

La poudre de zinc le transforme en *phtaline* incolore. L'acide sulfurique le transforme à chaud en un corps rouge qui se précipite par l'addition d'eau et qui se dissout dans les alcalis avec une coloration bleue devenant rouge par la poudre de zinc. La solution rouge peut teindre à la manière de l'indigo, mais les couleurs obtenues sont instables.

Malin a obtenu par l'action du chlorure de succinyle sur la résorcine une résine jaune. L'auteur a fait la même expérience sur l'anhydride succinique, et a obtenu un composé ressemblant à la fluorescéine et constituant évidemment la *succinéine de la résorcine* $C^{16}H^{12}O^5$.

L'euxanthine $C^{13}H^8O^4$ possède la composition de la *carbonéine résorcique*. Cette dernière, obtenue par l'action de l'acide oxalique, n'en diffère qu'en ce qu'elle n'est pas sublimable.

Hydroquinone. Elle fournit une phtaléine soluble dans la potasse avec une coloration violette et colorant les mordants à peu près comme le bois rouge.

Pyrocatéchine. Chauffée avec de l'anhydride phtalique et de l'acide sulfurique, elle donne par l'addition d'eau une liqueur verdâtre devenant momentanément bleue par l'action de la potasse. La matière produite paraît analogue au campêche.

Acide pyrogallique. Ce composé donne naissance à la galléine. L'auteur avait assigné à celle-ci la formule $C^{18}H^{14}O^7$ ; mais cette formule est erronée. L'erreur provient de ce que la galléine forme une combinaison cristallisée avec l'alcool. De la galléine, purifiée sans intervention d'alcool, par dissolution dans une solution concentrée d'acide pyrogallique et précipitation par l'eau, a donné à l'analyse des nombres conduisant à la formule $C^{20}H^{12}O^7$, après dessiccation à 180°. C'est la *phtaléine pyrogallique* : $C^8H^4O^3 + 2C^6H^6O^3 = C^{20}H^{12}O^7 + 2H^2O$.

La galline renferme $C^{20}H^{12}O^7$, et la céruléine, décrite précédemment, $C^{20}H^{10}O^7$.

La galléine renfermant de l'acide phtalique, on conçoit qu'on ne

Digitized by Google

puisse pas la produire avec d'autres acides ; ainsi la combinaison pyromellique qui présente la même couleur en est pourtant différente. On obtient des combinaisons analogues avec l'anhydride succinique, et avec l'acide oxalique. Pour ce dernier, il faut faire intervenir la glycérine ; la liqueur prend à chaud une belle couleur rouge. L'essence d'amandes amères, l'acétone et quelques autres matières paraissant également se combiner à l'acide pyrogallique.

Phloroglucine. Elle donne avec l'anhydride phtalique et l'acide sulfurique un corps jaune ; le morin donne un corps rouge.

Toutes les combinaisons décrites plus haut résultent donc de l'union d'un phénol, qui est le principe chromogène, avec un composé diatomique, tel que l'acide phtalique. Nul doute que la plupart des matières colorantes naturelles n'appartiennent à cette classe de composés ; leur synthèse ne présentera plus de difficulté lorsqu'on connaîtra la nature du principe chromogène et celle des corps auxquels il est combiné.

**Impression de l'alizarine artificielle, par M. H. GROTHE (1).**

L'alizarine artificielle est actuellement livrée pure ou en pâte à 10 %. Il est du reste plus facile d'évaluer la richesse d'une telle pâte que celle d'un extrait de garance. L'auteur communique un certain nombre de recettes donnant en grand de très-bons résultats et se rapportant à la pâte renfermant 10 % d'alizarine.

*Couleur pour rouge.*

| | | |
|---|---|---|
| 2500 grammes | | alizarine. |
| 8000 | — | épaississant. |
| 500 | — | acétate d'alumine à 10° B. |
| 250 | — | acétate de chaux à 16° B. |

Le rose s'obtient en ajoutant à une partie de ce mélange 2 à 3 p. d'épaississant. On vaporise, puis on passe dans un bain chauffé à 50 ou 60° et composé de 1000 litres d'eau, 30 kilogr. de craie et 1k,5 de sel d'étain, ou 20 kilogr. de craie et 5 kil. d'arséniate de soude ; enfin on avive.

L'épaississant est formé de 6 kilogr. d'amidon, 20 litres d'eau, 4 litres acide acétique, 10 litres gomme adragante (2 onces de gomme par litre), et de 1k,500 d'huile d'olive.

(1) Dingler's *Polyt. Journ.* t. ccii, p. 83. Octobre 1871.

Digitized by Google

*Couleurs d'impression pour rouge et violet.*

| | |
|---|---|
| 4 à 5 kilos | alizarine. |
| 10 litres | épaississant. |
| 300 à 400 gr. | azotate d'alumine à 15° B. (préparé par azotate de plomb et alun). |
| 600 grammes | acétate d'alumine à 10° B. |
| 400 à 500 gr. | acétate de chaux à 16° B. |

L'emploi de l'azotate d'alumine donne un rouge plus jaune que l'acétate.

On obtient un rouge sans huile en faisant bouillir 4200 grammes alizarine avec 4800 grammes acide acétique à 8° B., 2400 grammes d'eau et 1,800 grammes de farine, et ajoutant ensuite 487 grammes acétate de chaux à 16° B., 1000 grammes azotate d'alumine à 15° B. et 1500 grammes d'hyposulfite de chaux.

| | | |
|---|---|---|
| Pour violet, on mélange : | 1400 grammes | alizarine. |
| | 10 litres | épaississant. |
| | 200 grammes | pyrolignite de fer à 12° B. |
| | 370 — | acétate de chaux à 16° B. |

L'épaississant pour violet est formé de 5 kilog. d'amidon, 18 litres d'eau, 9 litres gomme adragante, 3 litres acide acétique à 6° B. et 1 kil. huile d'olive.

Les étoffes imprimées sont vaporisées sous une pression de $^1/_2$ atmosphère et restent exposées 24 heures dans la vapeur. On passe ensuite pendant 2 heures dans un bain à l'arséniate de soude (5 kil. d'arséniate, 20 kil. craie et 1000 litres d'eau) à 50 ou 60° ; on lave, on avive au bain de savon (3 kil. de savon par 20 pièces de 50 mètres).

**Note sur le noir d'aniline**, par **M. C. HARTMANN** (1).

L'aniline, employée dans les fabriques pour la production du noir, a une composition variable. Généralement elle renferme : 60 à 65 p. 100 de liquide bouillant entre 180 et 185° (aniline pure bouillant à 182°,5), 18 à 22 p. 100 de liquide bouillant entre 185 et 192° (mélange d'aniline et de toluidine), 8 p. 100 de liquide bouillant entre 192 et 198° (toluidine), enfin 4 à 6 p. 100 de xylidine, cumidine, etc.

L'auteur a essayé, au point de vue de la production du noir, diverses anilines ainsi que leurs composants fractionnés.

N° 1. 2° Baumé, donnant 6 p. 100 liquide bouillant vers 180°,

(1) Dingler's *Polyt. Journ.*, t. CCXI, p. 369.

Digitized by Google

50 p. 100 entre 180 et 185°, 20 p. 100 entre 185 et 192°, 10 p. 100 entre 192 et 198°.

N° 2. 3° Baumé, donnant 12 p. 100 liquide bouillant vers 180°, 50 p. 100 entre 180 et 185°, 24 p. 100 entre 185 et 192°, 6 p. 100 entre 192 et 198°, 8 p. 100 entre 198 et 215°.

N° 3. Produit distillé en fabrique d'aniline bouillant entre 180 et 184°.
N° 4. — — — 184 et 190°.
N° 5. — — — 190 et 205°.
N° 6. — — — 200 et 230°.
N° 7. Aniline pure de Coupier.
N° 8. Toluidine.
N° 9. Pseudotoluidine.

Avec ces divers produits, bruts ou fractionnés, on a préparé une couleur pour noir, composée comme suit :

| | | |
|---|---|---|
| Epaississant | 7 litres. | La couleur est imprimée et le tissu est exposé 48 heures dans la chambre d'oxydation, à une température de 35 à 40°, avec la dose d'humidité nécessaire, puis passé en eau alcaline. |
| $ClO^5KO$ | 500 grammes | |
| Sel ammoniacal | 500 — | |
| Sulfate de cuivre en pâte | 500 — | |
| Liquide anilique | 650 — | |
| Acide tartrique | 750 — | |

*Résultats.* L'aniline pure de Coupier et tous les produits passant entre 180 et 185° ont donné un noir beau et brillant.

La pseudotoluidine et les produits passant entre 185 et 192° donnent un noir tirant sur le bleu. La toluidine de Coupier et les produits bouillant au-dessus de 192° donnent des bruns marron sales. Il résulte de ces essais, que l'on doit rejeter dans la production du noir les parties passant au-dessus de 192°. L'auteur propose, comme moyen d'essayer les anilines pour noir : 1° l'aréomètre de Baumé ; les bonnes anilines pour noir pèsent de 2 à 3 $^1/_2$ degrés ; 2° la distillation fractionnée ; la dose qui passe entre 180 et 190° donne la mesure de la richesse ; 3° la dose minima d'aniline pure de Coupier qui, dans la couleur ci-dessus, est nécessaire pour donner du noir, étant de 400 grammes, on ferait des séries de couleurs avec l'aniline à essayer afin de déterminer la dose minima nécessaire au développement du noir ; un calcul de proportion donne la richesse du produit.

### Préparation de la saffranine (1).

La saffranine est une matière colorante artificielle destinée à remplacer le safflor dans la teinture du coton et de la soie. Voici comment elle se prépare : On chauffe, dans un vase convenable, un mélange de 2 part. d'azotite d'aniline et de 1 partie d'acide arsénique, pen-

(1) Dingler's *Polyt. Journ.*, t. CCII, p. 307.

Digitized by Google

dant 5 minutes, à 80-120°. Le contenu est versé dans l'eau bouillante, on neutralise avec la chaux. Le liquide s'éclaircit et présente une magnifique couleur rouge. On filtre et on précipite par le sel marin; la saffranine se précipite et peut être employée après dessiccation. L'azotite d'aniline se prépare en dirigeant des vapeurs nitreuses dans de l'aniline.

### Teinture du papier et du cuir au moyen de laques d'aniline, par M. Ferd. SPRINGMÜHL (1).

On imprègne le papier d'une solution alcoolique de matière colorante et de résine. L'opération se fait très-facilement. Elle réussit pour le carton, le papier à écrire, etc.

Le ton de la couleur varie avec la dose de matière colorante et la nature de la résine employée. La sandaraque donne un ton mat, la plupart des autres résines une nuance éclatante.

### Nouvelle méthode pour fixer les couleurs d'aniline sur coton, par M. REIMANN (2).

L'auteur propose d'utiliser, pour fixer les couleurs d'aniline sur coton, la propriété que possèdent l'amidon et la fécule, comme d'autres corps poreux, d'attirer ces pigments dans une dissolution et de se teindre en nuances correspondantes. La puissance attractive étant la même, que la matière amylacée soit libre ou étalée à la surface d'une fibre, la teinture d'un tissu de coton imprégné d'amidon s'opère, d'après Reimann, d'une manière satisfaisante. Pour 1 livre de tissu à teindre, on emploie 16 à 30 grammes d'amidon délayé dans 1/4 de livre d'eau froide. On verse sur la bouillie, tout en agitant, assez d'eau à 100° pour que le tissu puisse facilement être manœuvré dans le bain, puis on ajoute 4 grammes de gélatine cuite à l'eau. Le tissu est passé dans le bain tiède, exprimé et teint en bain de couleur d'aniline.

### Note sur la leucoline et la naphtaline du commerce, par M. BALLO (3).

L'auteur a retiré de la naphtaline brute une huile basique contenant de la leucoline, susceptible de se transformer en cyanine.

(1) Dingler's *Polyt. Journ.*, t. CCII, p. 382.
(2) Dingler's *Polyt. Journ.*, t. CCII, p. 380.
(3) Dingler's *Polyt. Journ.*, t. CCII, p. 377.

Digitized by Google

**Revue des brevets français.**

91518. Savalle. — Procédé de fabrication de la levûre de grains, de pommes de terre et de betteraves, etc., et procédé de conservation de la levûre. — 2 janvier 1871.

Ce brevet se divise en deux procédés distincts.

Le premier consiste dans le mode d'extraction de la levûre et le second dans son mode de conservation.

1er procédé. Le mode d'extraction de la levûre se fait par refoulement du liquide sur des surfaces filtrantes avec ou sans pression (feutres ou tissus perméables). Cette levûre peut être appliquée directement aux fermentations de mélasses dans les distilleries.

2e procédé. Le procédé de conservation des levûres se pratique en employant de l'alcool étendu d'eau, de manière à ce que la concentration du mélange varie de 15 à 35 p. 0/0 d'alcool, suivant le temps qu'on désire les conserver. Au-dessous de 15 p. 0/0 d'alcool, on n'obtient plus de bons résultats; au-dessus de 35 p. 0/0, la levûre devient inerte.

91420. Tessié du Motay. — Procédés de nitrification de l'ammoniaque. — 19 janvier 1871.

L'invention consiste à faire passer un mélange de gaz ammoniac et d'oxygène ou d'air sur des corps contenant de l'oxygène et pouvant le céder à une température comprise entre 300 et 500°, tels que bichromate de potasse, manganate de potasse et permanganate de potasse ou de plomb. Il se forme ainsi des nitrates que l'on décompose à la température rouge sous l'influence d'un courant d'air et de vapeurs d'eau.

L'acide nitrique devient libre et les sels employés sont régénérés.

91393. Aubertin. — Procédé de transformation de l'ammoniaque en acide nitrique. — 20 janvier 1871.

L'inventeur fait passer un courant de gaz ammoniac et d'air sur du bichromate de potasse chauffé au rouge. (Pour un litre de gaz ammoniac 10 litres 76 d'air environ, un excès d'air n'est jamais nuisible.)

A cette température une partie de l'acide chromique du bichromate de potasse cède son oxygène à l'ammoniaque pour le reprendre à l'air. La réaction est donc continue.

L'acide nitrique est condensé; quant aux vapeurs nitreuses produites, elles sont absorbées par l'acide sulfurique concentré, ou au moyen de l'acide sulfureux; dans ces deux cas, il se forme la combinaison con-



Digitized by Google

nue sous le nom de cristaux des chambres de plomb. Cette combinaison est décomposée en acide nitrique et sulfurique au moyen de la vapeur d'eau.

91455. Tessié du Motay. — Méthode de fabrication continue et économique du chlore. — 7 février 1871.

Pour obtenir la production continue du chlore, il suffit de faire passer un mélange d'oxygène ou d'air et d'acide chlorhydrique sur du peroxyde de manganèse chauffé au rouge.

On peut régénérer le peroxyde de manganèse produit dans la fabrication du chlore par le procédé ordinaire en faisant passer un courant de vapeur d'eau et d'air ou d'oxygène sur le chlorure de manganèse chauffé au rouge.

$$2MnCl^2 + O^4 = 2MnO^2 + Cl^4.$$

On obtient une production continue du chlore en faisant passer du rouge sur du peroxyde de manganèse un courant d'air et d'acide chlorhydrique.

91636. Faure. — Procédé de fabrication de l'extrait de garance. — 9 février 1871.

La garance, débarrassée de matières gommeuses, ou la garancine, sont épuisées par l'éther, l'alcool ou certaines huiles essentielles. Ces dissolvants sont enlevés par distillation, le résidu constitue l'extrait de garance.

91424. Aubertin. — Moyen de production du chlore, à l'aide de l'acide chromique libre ou combiné. — 10 février 1871.

Cette méthode consiste à faire passer un mélange d'air et d'acide chlorhydrique sur du bichromate de potasse chauffé au rouge, ou à faire traverser le mélange gazeux dans une solution de bichromate de potasse et d'acide sulfurique à l'ébullition.

91459. Aubertin. — Emploi du sesquioxyde de chrome comme moyen d'oxydation. — 27 février 1871.

Comme exemple de son procédé, l'inventeur cite les réactions suivantes :

Sur du sesquioxyde de chrome ou du fer chromé, il fait passer un courant d'air et de gaz ammoniac, et obtient de l'acide nitrique; en

Digitized by Google

remplaçant le gaz ammoniac par l'acide chlorhydrique il produit du chlore. En faisant réagir au rouge sombre, sur un mélange de sesquioxyde de chrome et de chlorure de sodium, un courant d'acide sulfureux et d'air, puis en décomposant les produits formés par la vapeur d'eau, il obtient de l'acide sulfurique et de l'acide chlorhydrique. Ce dernier est recueilli dans les appareils à condensations ordinaires.

91460. Aunier. — Mode de fabrication des sels et cristaux de soude par l'emploi de l'acide carbonique, soit libre, soit à l'état de carbonate, et de la vapeur d'eau et du chlorure de sodium chauffé au rouge. — 4 mars 1871.

Dans un four à soude chauffé au rouge et contenant du sel marin, on fait passer un courant d'acide carbonique et de vapeur d'eau, il se dégage de l'acide chlorhydrique et il se produit du carbonate de soude,

$$2NaCl + CO^2 + H^2O = Na^2O,CO^2 + 2HCl.$$

On arrive au même résultat en chauffant dans les mêmes conditions un mélange de sel marin et de carbonate de chaux en excès sur lequel on fait arriver un courant de vapeur d'eau.

Dans les deux cas, il faut brasser constamment la masse. L'acide chlorhydrique est condensé dans les fours à coke, l'extraction des sels de soude se fait par la méthode ordinaire.

91665. Faure. — Procédé de régénération du caoutchouc existant dans les coupons d'étoffe. — 3 avril 1871.

Les chiffons de coton, de soie et surtout de laine sur lesquels est collé du caoutchouc, sont traités par l'acide sulfurique concentré à froid. On les laisse dans des cuves en grès en contact avec l'acide pendant 3 à 4 jours, en ayant soin de soutirer l'acide sulfurique et de le verser de nouveau sur le magma de chiffons; on arrive ainsi à renouveler les contacts.

Après ce temps, il reste dans la cuve une masse qu'il suffit de laver avec une grande quantité d'eau pour isoler le caoutchouc.

L'acide sulfurique, quoique noir et épais, peut servir à traiter de nouvelles quantités de chiffons. Après 3 ou 4 opérations, il est utilisé dans la préparation des phosphates destinés à l'agriculture.

Digitized by Google

**Revue des brevets anglais.**

3099. Hinde. — Fabrication du fer. — 25 novembre 1870.

L'essentiel de ce procédé consiste en l'insufflation de gaz réducteurs fortement chauffés, dans les fours de fusion et à puddler. Pour l'acier, par ce procédé, il faut employer des minerais exempts de soufre et de phosphore.

22. Irvine. — Fabrication des phosphates. — 5 janvier 1871.

On traite les os, les cendres d'os, les coprolithes, l'apatite, etc., par l'acide chlorhydrique, pour rendre soluble le phosphate de chaux.

On évapore à sec et on grille le résidu jusqu'à ce que l'acide phosphorique ou le phosphate acide de chaux réagisse sur le chlorure de calcium formé par l'acide chlorhydrique. On a ainsi du phosphate tribasique insoluble, souillé d'un peu de chlorure de calcium ou de magnésium. Par le lavage on enlève ces sels.

79. Kenyon. — Production d'acides. — 12 janvier 1871.

Le brevet indique la production des acides sulfureux, sulfurique, chlorhydrique et des différents sels, à l'aide des divers résidus de la fabrication des alcalis. Pour obtenir les acides sulfureux et sulfurique on traite dans un four à brique un mélange de cendres provenant des grillages des pyrites et de résidus de soude par de l'air et de la vapeur surchauffée.

105. E. Sonstadt. — Acétate de potasse et de soude. — 14 janvier 1871.

On mélange de la sciure de bois avec une solution de sulfure de potassium ou de sodium. On évapore à sec, on carbonise le résidu à une température inférieure au rouge. On fait bouillir la masse avec un lait de chaux, jusqu'à ce qu'une prise d'essai filtrée ne contienne plus de soufre; on filtre alors le tout, on évapore le liquide à siccité et l'on torréfie légèrement le résidu. Le produit de cette opération est un acétate alcalin à peu près pur.

160. J.-C. Ridley. — Fabrication du fer et de l'acier. — 21 janvier 1871.

L'addition de plomb ou d'un sel de plomb dans l'acier ou le fer en fusion améliore le métal et facilite les opérations de purification. On

Digitized by Google

avait échoué dans des essais précédents, parce qu'on ajoutait le plomb dans le métal pas assez chaud.

201. R. Porter et Lane. — Gaz d'éclairage. — 25 janvier 1871.

Le but de ce procédé est d'obtenir du gaz à l'aide des huiles et des hydrocarbures liquides. L'invention réside surtout dans le dispositif de la cornue.

205. R.-F. Smith. — Préparation de l'antimoine. — 6 février 1871.

Le minerai finement pulvérisé est traité dans des auges en bois, par de l'acide chlorhydrique chaud. On décante la solution de chlorure d'antimoine et l'on y ajoute du zinc ou du fer. On lave et sèche le précipité, puis on le fond en lingots.

324. T. Rowan. — Substance colorante pour peinture. — 8 février 1871.

Le carbonate ou le chlorure de manganèse, soumis à des températures diverses, peuvent fournir des couleurs pour la peinture en bâtiment. On utilise les résidus de la fabrication du chlore, qu'on transforme par précipitation en carbonate.

Le carbonate de manganèse chauffé à l'abri de l'air donne une belle poudre verte très-propre à la peinture. A l'air libre, on obtient du brun ou du noir pur, suivant la température à laquelle on chauffe. Pour le brun et le noir, on peut calciner directement le chlorure de manganèse.

334. P. Holland. — Violet d'aniline. — 9 février 1871.

On chauffe environ 3 heures à 128-130° en vase clos de la rosaniline avec de l'esprit de bois, de l'acide sulfurique et de l'iodure ou bromure de potassium (ou sodium). Ensuite on ajoute au mélange de la soude caustique et on réchauffe à 100°. — On distille l'excès d'esprit de bois, on lave à l'eau, puis on traite par un acide.

656. H. Gerken. — Raffinerie. — 11 mars 1871.

Avant de soumettre le sucre au raffinage on le débarrasse des mélasses. Pour cela on mélange le sucre brut avec du sirop (50°B.), puis on place ce mélange sur des vases à double fond où l'on peut faire une aspiration ; le fond sur lequel est placé le tout est percé de petits trous par lesquels s'écoule le sirop chargé de mélasses.

Digitized by Google

785. T. Rowan. — Extraction du soufre des marcs de soude. — 22 mars 1871.

Les résidus de la fabrication de la soude sont traités par l'acide chlorhydrique. L'acide sulfhydrique qui se dégage passe dans une solution métallique appropriée. Par le grillage les sulfures ainsi obtenus donnent de l'acide sulfureux.

845. A. Croll. — Extraction de l'ammoniaque des eaux ammoniacales. — 29 mars 1871.

On fait passer dans les eaux chargées d'ammoniaque un courant d'air chaud ou de vapeur surchauffée qu'on dirige ensuite dans un acide.

873. Abel. — Purification de la glycérine. — 1er avril 1871.

Le moyen indiqué consiste à purifier la glycérine par cristallisation. Cette cristallisation a déjà lieu à 6° centigrades.

1077. J.-W. Doble. — Extraction de l'argent. — 24 avril 1871.

Les minerais bocardés et lavés, puis mélangés de sel marin, sont grillés ; après le grillage on procède à l'amalgamation suivant les procédés ordinaires. Les résidus des minerais d'où l'on a extrait l'argent sont traités par l'acide carbonique dans des chambres closes. Il se forme ainsi du carbonate de soude qu'on sépare par lixiviation, puis par concentration des liqueurs.

L'acide carbonique est produit par des fours à chaux. La chaux formée, après avoir été éteinte, sert à absorber le chlore qui se dégage pendant le grillage. On obtient ainsi du chlorure de chaux.

Suivant la nature des minerais d'argent on change légèrement le procédé.

1084. Irvine et Johnson. — Préparation des phosphates. — 24 avril 1871.

Les produits contenant de l'acide phosphorique sont dissous dans l'acide chlorhydrique, puis on concentre la solution, ou bien on la traite par l'acide sulfurique.

1124. J.-N. Lambert. — Pierre lithographique artificielle. — 27 avril 1871.

Sur un bloc de bois, bien dressé, on met un enduit formé de gélatine, silicate de soude et bichromate de potasse ; on fait sécher au soleil.

Digitized by Google

L'encre employée pour ce genre de lithographie consiste en une solution de gélatine ou d'albumine dans une solution concentrée de bichromate de potasse, à laquelle on ajoute une substance colorante quelconque.

1179. T. Schwartz. — Fabrication du vinaigre de bois. — 2 mai 1871.

L'auteur propose de dessécher le bois à 120° pour enlever la majeure partie de l'eau, avant de le soumettre à la distillation.

1186. J.-F. Crease. — Vernis pour surfaces métalliques. — 3 mai 1871.

On mélange, en les broyant ensemble, du ciment de Portland et du phénol contenant des homologues supérieurs (crésylol, xylénol, etc.). Ce vernis ainsi obtenu s'applique très-bien sur les métaux.

1208. J. Wright. — Imperméabilisation des étoffes. — 4 mai 1871.

On recouvre les tissus à imperméabiliser d'un mélange de térébenthine, d'huile de ricin, d'une solution alcoolique de laque et de glycérine.

1211. A. P. Vassard. — Traitement des eaux d'égout et des liqueurs ammoniacales pour obtenir des engrais. — 4 mai 1871.

Les eaux d'égout ou les liqueurs ammoniacales sont traitées séparément par une dissolution de superphosphate de chaux et de phosphate de soude d'abord, puis par une solution de sulfate de magnésie et de sulfate d'alumine avec un peu de sulfate d'ammoniaque. On peut aussi ajouter de la chaux.

1215. E.-H. Prentice. — Préparation d'engrais phosphatés. — 5 mai 1871.

Ce brevet indique comme moyen d'utiliser les eaux perdues dans la fabrication de l'alun, qui contiennent de l'acide sulfurique et de l'acide phosphorique, ou tout autre liquide renfermant ces deux acides, l'addition d'une quantité suffisante de carbonate de chaux pour saturer l'acide sulfurique et former avec l'acide phosphorique un biphosphate de chaux. Le précipité de sulfate et de biphosphate de chaux séché peut être employé directement comme engrais, ou converti en superphosphate par une nouvelle addition d'acide sulfurique.

Digitized by Google

1235. Duncan et J. Stenhouse. — Fabrication du sucre et traitement des solutions sucrées. — 6 mai 1871.

Ce brevet a pour objet la séparation du fer que peuvent renfermer le sucre ou les solutions sucrées. Le sucre en solution aqueuse, qu'on neutralise au préalable par le carbonate de chaux si elle est acide, est traité par les sulfures ou les sulfhydrates de strontium, de calcium ou de magnésium employés séparément ou mélangés. On emploie la quantité de ces réactifs juste nécessaire pour précipiter exactement le fer contenu dans le sucre ou les sirops qu'il faut purifier.

1243. H. Chance. — Concentration de l'acide sulfurique. — 8 mai 1871.

Le brevet consiste en un appareil spécial : dans un four légèrement incliné, se trouve disposée une série de cornues, reliées les unes aux autres. La cornue qui est à l'extrémité supérieure du fourneau reçoit l'acide le moins concentré; après une certaine concentration l'acide passe dans la cornue suivante et ainsi de suite. La cornue qui se trouve au bas du four est à la température la plus élevée.

1298. W.-H. Balmain. — Préparation de la soude pure et de ses sels. — 13 mai 1871.

Le bicarbonate de soude étant presque insoluble dans une solution saturée de sel ou de sulfate de soude, peut être purifié par un simple lavage à l'eau. Ce procédé permet de l'obtenir exempt de chlorure et de sulfate, et par suite de préparer les autres sels de soude et l'alcali caustique dans un grand état de pureté.

1305. E. Kœnigs. — Traitement des pyrites pour la préparation du sulfate de soude et du chlore.

On moule en briquettes une pâte formée de pyrites, de sel marin, d'oxyde de fer et d'eau. Ces briquettes sont disposées dans un fourneau dans lequel l'air arrive librement et chauffées jusqu'à ce qu'une réaction se produise. A ce moment on ferme l'ouverture de sortie du gaz, auquel on ouvre une autre issue par laquelle on le conduit dans un appareil pour la fabrication du chlorure de chaux. Le chlore gazeux se dégage, tandis qu'on obtient comme résidu du sulfate de soude et de l'oxyde de fer.

Digitized by Google

# TABLE ALPHABÉTIQUE DES AUTEURS

(TOME SEIZIÈME, NOUV. SÉRIE, 2e SEMESTRE 1871)


A

Abel. Purific. de la glycérine, 390.
Abeljanz. Ether bichloré, 279.
Ackney. Fer et acier, 192.
Ador (E.). Acide muconique, 305. — Acide thiohydrobenzoïque, 328.
Ador (E.) et V. Meyer. Transform. de l'acide bromo-benzoïque en acide isophtalique, 134.
Allen (H.). Emploi du ferricyanure de potassium en analyse, 93.
Alsberg (L.). *Voy.* H. Huebner.
Amato. *Voy.* Campisi.
Andrews. Couleur de l'iode et du brome, 228.
Angerstein (Ed.). Acides bromo- et dibromo-benzoïque, 135.
Angström (J.-A.). Spectres des gaz simples, 228.
Armstrong. Formation des acides sulfoconjugués, 126.
Ascher (Max). Acide dioxybenzoïque, 336.
Ascher (M.) et V. Meyer. Acide phénylsulfureux, 127.
Atcherley. Thymométhol trinitré, 337.
Aubertin. Nitrification de l'ammoniaque, 385. — Production du chlore, 386. — Oxydation par $Cr^2O^3$, 386.
Aunier. Soude, 387.

B

Baeyer (Ad.). Matières colorantes nouvelles, 184, 377.
Ballo. Naphtaline brute, 384.
Balmain (W.-H.). Soude pure, 392.
Barbaglia (G.-A.). Buxine, 348.
Barth (L.). Transform. de l'acide oxybenzoïque en acide protocatéchique, 329.
Barth (L.) et Senhofer. Acide dioxybenzoïque, 334.
Basarow. Constitution de l'acide cyanique, 99.
Battershall (J.). Aldéhyde naphtoïque, 337.
Baudrimont (E.). Décomposition du chlorate de potasse, 238.
Bauer (A.). Alliages, 78.
Bayer (C.-J.). Indium, 88.
Béchamp (A.). Incinération des mat. végétales, 262.
Beilstein (F.) et A. Kuhlberg. Nitronaphtalines, 150.
Bender (C.). Acide acétone-sulfureux, 106.
Berthelot. Recherches thermochimiques sur le cyanogène, 220. — Formation des composés organiques qui dérivent de l'acide azotique, 223. — Carbone, 237. — Réactif de l'alcool, 265.
Bingham (J.-E.). Etamage, 189.
Birnbaum (C.). Action de $SO^2$ sur $PtCl^4$, 82.
Bischoff (C.). Argiles réfractaires, 366.
Bljuducho (J.). Iodure de méthylène, 285.
Bolas (Th.) et Ch.-E. Groves. Tétrabromure de carbone, 283.
Borgemann (E.). *Voy.* C. Graebe.
Bouchardat (G.). Présence du sucre de lait dans un suc végétal, 7, 36. — Transformation des glucoses en alcools monoatomiques et hexatomiques, 7, 38.
Bourgoin (Edme). Cathartine, 58.
Brescius (E.). Hydrate ferrique, 247.
Brühl (J.-W.). Dérivés de la pipéridine, 305.
Buchanan. Préparation du sel marin, 191.
Bunge (N.). Action de l'eau régale sur les hydrocarbures, 149.
Burnside (W.). *Voy.* Matthiessen.
Butlerow (A.). Propriétés du triméthylcarbinol, 302.




Digitized by Google

C

Campisi et Amato. Carbamate de benzyle, 134.
Cannizzaro. Monobenzylurée, 133.
Carl (F.). *Voy.* E. Erlenmeyer.
Caro (H.). *Voy.* C. Graebe.
Carstanjen (E.). Quinones du thymol, 150.
Carstanjen (E.) et A. Schertel. Action de l'iodure d'éthylène sur l'acétylénure de cuivre, 278. — Synthèses par l'acide formique, 305. — Oxydation de l'acide naphtoïque, 338.
Chabrier. Acide azoteux du sol, 355.
Champion (P.). Dérivés nitrés de la dambonite et de la dambose, 301. — Dérivés de l'érythrite, 301. — Nitroglycérine, 369.
Chance (H.). Concentration de l'acide sulfurique, 392.
Chapman. Enduit pour métal, 191.
Chatard (F.-M.). Dosage de l'acide molybdique, 91.
Claus (Ad.). Acides sulfazotés, 76. — Distillation de l'acroléine-ammoniaque, 289.
Clermont (A.). Acide trichloracétique, 285.
Clermont (Ph. de). Action de $SO^3$ sur l'acide pyruvique, 5.
Clève (P.-F.). Bases ammoniacales du platine, 203.
Cornu. Viscosité comme caractère physique, 8.
Crafts (J.-M.) et R.-D. Silva. Préparation et propriétés de l'oxyde de triéthylphosphine, 43.
Crease (J.-F.). Vernis pour métaux, 391.
Croll (A.). Extraction de l'ammoniaque, 390.

D

Dale (R.-S.). *Voy.* C. Schorlemmer.
Dalziel (J.) et E. Thorpe. Bichlorure de soufre, 234.
Deacon. Acide sulfurique, 190.
Dehérain (P.-P.). Absorption de l'azote par les plantes, 2.
Deldevez. Élimination de la levûre des tonneaux, 371.
Ditte (A.). Chaleur de combustion du zinc, etc., 61. — Influence de la calcination sur les propriétés thermochimiques, 225. — Influence de la cristallisation, 227. — Spectres des métalloïdes, 229.
Doble (J.-W.). Extraction de l'argent, 390.
Dogiel (J.). *Voy.* H. Huppert.
Dorp (W.-A. van). *Voy.* C. Liebermann.
Drechsel (E.). Combinaisons sulfurées, 238.
Duclaux (E.). Dosage du cuivre dans le cacao, 38.
Duncan et J. Stenhouse. Fabrication du sucre, 392.
Duquesnel. Aconitine cristallisée, 342. — *Voy.* Grehant.
Dureau (B.). Épuration des sirops, 371.

E

Eghis (A.). Action de l'amalgame de sodium sur l'éther oxalique, 293.
Ekin (Ch.). Origine des nitrates dans les eaux potables, 72.
Embden (E. van). *Voy.* E. Mulder.
Engelhardt (A.) et P. Latschinow. Combinaisons aromatiques, 323.
Engler (C.). Bromobenzonitrile, 328.
Erk (C.). Métaux de la cérite, 84.
Erlenmeyer (E.). Acide sarcolactique, 173.
Erlenmeyer (E.) et F. Carl. Formation de l'acide méthyliséthionique, 105.
Ermolaiew. Amylène, 301.
Ernst (Fr.) et C. Zwenger. Ethers galliques, 139.

F

Faure. Extrait de garance, 386. — Régénération du caoutchouc, 387.
Faust (A.). Chloronitrophénol, 317. — Acide fraugulique, 338.
Fischer (E.). *Voy.* L. Glutz.
Fittig (R.). Basicité des acides gluconique et lactonique, 129.
Fittig (R.) et Th. Macalpine. Acide éthylène-protocatéchique, 332.
Fittig (R.) et Ira Remsen. Acide pipéronylique et aldéhyde protocatéchique, 331.
Fitz (A.). Huile de pépins de raisins, 307.
Follenius (O.). *Voy.* C. Tuchschmid.
Franz (Benno). Tungstate de soude, 358.
Fresenius (H.). Acide rosolique, 375.
Fresenius (R.). Dosage de $H^2S$, 91.
Friedel (C.). Hexabromure et hexachlorure de silicium, 244.
Friedel (C.) et R.-D. Silva. Action du chlore sur le chlorure d'isopropyle, 3.
Friswell (R.-J.). Sel double de thallium, 87.


Digitized by Google

G

Galletly. Préparation de $H^2S$, 284. — Paraffine, 309.
Gerken (H.). Raffinerie, 389.
Gerland (B.-W.). Action de $SO^2$ sur les phosphates, etc., 285.
Geromont (F.). Constitution des combinaisons allyliques, 113.
Geuther (A.). Acide éthyldiacétique et ses dérivés, 107.
Geuther (A.) et A. Michaelis. Oxychlorure de phosphore, 231, 238.
Gibbs (W.). Azotites d'iridium, 82. — Combinaisons hexatomiques du cobalt, 252.
Gintl (W.-F.). Emploi du cyanure rouge en photographie, 359.
Girard (A.). Bornésite, 308.
Girard (Ch.) et G. de Laire. Sur les phénols, 55.
Gladstone et Tribe. Dynamique chimique, 217.
Glutz (L.) et E. Fischer. Chloracétones et cyanacétones, 298.
Graebe (C.). Pyrène, 157.
Graebe (C.) et E. Borgemann. Eugénol, 144.
Graebe (C.) et H. Caro. Acridine, 161.
Grèhant et Duquesnel. Action physiologique de l'aconitine, 352.
Griess (P.). Acides iodobenzoïques, 137. — Phénylène-diamine, 315.
Grimaux (Ed.). Bromophénate d'éthyle, 7. — Chlorure de tollylène, 193.
Grimaux (Ed.) et G. Vogt. Acide parabanique, 3.
Grothe (H.). Impression de l'alizarine artificielle, 381.
Groves (Ch.-E.). *Voy.* Th. Bolas.
Grunzweig (C.). Acides butyriques, 117.
Gustavson (G.). Oxychlorure de phosphore, 231.
Guyot (P.). Iodochromate de potassium, 248.

H

Habermann (J.). *Voy.* H. Hlasiwetz.
Hager (H.). Dosage de l'acide azotique à l'état d'ammoniaque, 91.— Recherche de l'acide tartrique dans l'acide citrique, 370.
Hahn (H.-C.). Mordant alumineux, 183.
Hartmann (C.). Noir d'aniline, 382.
Hasenbach (C.-W.). Acides azoteux et hypoazotique, 230.
Hauenschild. Durcissement des chaux magnésiennes, 364.
Hautefeuille (P.). *Voy.* L. Troost.
Heintz (W.). Acide diéthylidène-lactamidique, 299.
Heintze (J.). Combinaisons du chrome, 248.
Henry (L.). Ethers des alcools et acides polyatomiques, 101. — Synthèse de l'acide oxalurique, 270. — Combinaisons propyléniques, 294. — Dérivés de la glycérine, 295.
Hermann (R.). Niobium et ilménium, 256.
Hesse (O.). Alcaloïdes de l'opium, 344. — Ecorces de quinquinas, 373.
Heys (Z.). Hexachlorure de benzine, 309.
Hinde. Fabrication du fer, 388.
Hlasiwetz (H.). Basicité des acides gluconique et lactonique, 120. — Ombelliférone, 146.
Hlasiwetz (H.) et J. Habermann. Matières albuminoïdes, 348.
Hoch (K.) et H. Kolbe. Dérivés du chlorure de carbone, 281.
Hoffmeister (W.). Oxydes de phényle et de diphényle, 313.
Hofmann (A.-W.). Phosphines, 102. — Bases éthyléniques, 278.
Holland (P.). Violet d'aniline, 389.
Horsin-Déon (P.). Combinaisons du sucre avec la chaux, 1, 26.
Houston (E.). Changements de couleur produits par la chaleur, 228.
Hoyle (N.-J.). Métal pour coussinet, 190.
Huebner (H.) et L. Alsberg. Chlorure bromophényle-sulfureux, 128.
Huebner (H.) et C. Mueller. Dichlorhydrine, 111. — Glycérine et composés allyliques, 291.
Huebner (H.) et J. Post. Acides crésylesulfureux, 130.
Huebner (H.) et N. M. Terry. Acide bromocrésyle-sulfureux α, 129.
Huefner (G.). Emploi de l'hypobromite de soude comme réactif, 94.
Huggins (W.). Spectroscope enregistreur, 98.
Hunter (J.). Absorption des gaz par le charbon, 73.
Huppert (H.) et J. Dogiel. Biuret, 100.

I, J

Irvine. Phosphates, 388.
Irvine et Johnson. Phosphates, 390.
Jacobsen (O.). Essence de géranium, 164.
Jazukowitsch (M.). Produit de décomposition de l'acide chlorométhylsulfureux, 104.


Digitized by Google

Joergensen. Periodures inorganiques, 73. — Periodures organiques, 169.
Johnson. Blanchiment, 192.
— *Voy.* Irvine.

K

Kachler (J.). Dérivés camphoriques, 339.
Kagenbusch. Séparation des métaux de leurs silicates, 193.
Kekulé (A.). Produits de distillation de l'alcool brut, 273.
Kekulé (A.) et Th. Zincke. Modifications polymères de l'aldéhyde, 274.
Kempf (Th.) et H. Kolbe. Électrolyse de l'acétate de potasse, 272.
Kenyon. Production d'acides, 388.
Kirkmann. Eaux d'égout, 190.
Kirpitschow. Dosage volumétrique du cuivre dans le laiton, 93.
Knapp (C.). Dosage de l'acide carbonique dans les eaux, 89.
Koehler et Schimpf. Action du phosphore sur l'essence de térébenthine aérée, 169.
Koelle (R.). Acide méthylprotocatéchique, 330.
Koenigs (E.). Soude et chlore, 392.
Kolbe (H.). *Voy.* K. Hoch.
Kolbe (H.). *Voy.* Th. Kempf.
Koninck (L.-L. de). Acides phlorétique et sulfohydrocinamique, 147.
Koninck (L.-L. de) et Paul Marquart. Bryonicine, 4, 42.
Kraemer (G.) et A. Pinner. Produits de distillation de l'alcool brut, 274. — Chloral crotonique, 287.
Kraut (C.). Décomposition du trichlorure de phosphore par l'eau, 71.
Kraut (C.) et O. Popp. Amalgame de potassium et de sodium, 237.
Kreusler (U.). *Voy.* H. Ritthausen.
Kriwaneck. Allumettes suédoises, 370.
Kuhlberg (A.). *Voy.* Beilstein.
Kurbatow (A.). Lucens, 351.

L

Ladenburg (A.). Dérivés de l'éther silicique, 276.
Laire (G. de). *Voy.* Ch. Girard.
Lalande (Félix de). *Voy.* P. Schutzenberger.
Lambert (J.-N.). Pierre lithographique artificielle, 391.
Lane. *Voy.* R. Porter.
Larkin et White. Préparation du chlore, 191.
Latschinow (P.). *Voy.* A. Engelhardt.
Lee (R.-H.). Poids atomiques du cobalt et du nickel, 253.
Leist (A.). Sulfates de bismuth, 252.
Lemoine (G.). Transformations allotropiques du phosphore, 6; 8.
Leroux. *Voy.* Schloer.
Leube (G.). Essai du phénol, 368.
Lieben (Ad.) et A. Rossi. Alcool butylique normal, 115.
Liebermann (C.). Chrysène, 158.
Liebermann (C.) et W.-A. van Dorp. Matière colorante de la cochenille, 376.
Linnemann (Ed.) et V. de Zotta. Transformation de l'acétone en acide lactique, 292.
Loew (O.). Dérivés de l'albumine, 170.
Longuinine (W.). Action de Na sur les monobromotoluènes, 131.
Ludwig (H.). Densités des éléments et de leurs oxydes, 62.
Lunge (G.). Baryte et sulfure de baryum, 357.
Lwow (M.). Quintanes, $C^5H^{12}$, 300.

M

Macalpine (Th.). *Voy.* R. Fittig.
Maerker (M.). *Voy.* Schulze.
Maly (Rich.). Créatinine de l'urine, 352.
Marignac. Influence de la calcination sur les propriétés thermochimiques des oxydes, 227.
Marquart (Paul). *Voy.* L.-L. de Koninck.
Matthiessen (A.) et W. Burnside. Action de $ZnCl^2$ sur la codéine, 168.
Maumené. Oxyde de fer et chlorure cuivreux, 25.
Mayrhofer (J.). Action de l'acide chlorhydrique sur l'acide arsénique, 71.
Menick. Dosage électrochimique des métaux, 262.
Mercadante (M.). Action de HBr sur l'acide citrique, 301.
Meunier (Ch.). *Voy.* A. Scheurer-Kestner.
Meyer (A.-H.). Bétaïne phosphorée, 273.
Meyer (V.). *Voy.* E. Ador.
— *Voy.* M. Ascher.
Michaelis (A.). Sulfobromure de phosphore, 233.
— *Voy.* A. Geuther.
Mills (J.). Nitration du chloroforme, 271.
Mizerski (C.). Action de IH sur l'acide hydrophtalique, 141.
Molins (J. de). Acide ferrique, 246.

Digitized by Google

Moore (G.-E.). Electrolyse des dérivés de substitution de l'acide acétique, 105.
Muck (F.). Mode de formation de l'acide trithionique, 77.
Mueller (A.). Conservation du bois, 369.
Mueller (C.). *Voy.* Huebner.
Mueller (F.-C.-G.). Acide β-parabromocrésylsulfureux, 321. — Action de $PCl^5$ sur l'acide bromobenzoïque, 322.
Mueller (M.). Sulfures d'éthyle, 280.
Muender (G.) et B. Tollens. Dichlorhydrine, 111.
Mulder (E.). Allantoïne et dérivés, 267.
Mulder (E.) et E. van Embden. Recherches électrothermochimiques, 216.
Munroe. Dosage de l'acide phosphorique, 90.
Myers (J.). Décomposition de $H^2S$, 235.

N, O

Nahapetian (A.). Triéthylcarbinol, 303.
Naumann (Alex.). Volatilisation des corps solides, 214. — Dissociation du carbamate d'ammonium, 215.
Nenki (M.). Groupe urique, 266.
Neubauer. Dosage du tannin dans les écorces, 180.
Neumann (Ph.). Matières explosives, 369.
Newton (E.). Extrait de houblon, 368.
Oppenheim (A.). Combinaisons allyliques, 292.

P

Parnell (W.). Dosage de l'acide phosphorique, 90.
Paterno (E.) et G. Pisati. Action de $PCl^5$ sur la dichloraldéhyde, 284.
Perkin (W.-H.). Dérivés de l'anthracène, 154. — Alizarine, 188.
Petersen (Th.). Alizarine et naphtazarine, 155.
Petit. Esérine, 168.
Plankuch (F.). Sulfoforme et cyanoforme, 271. — Hydrocarbures, 314.
Pierre (Is.) et Puchot. Chlorures de propyle et de butyle, 114.
Piesse (E.). *Voy.* Wright.
Pinner (A.). *Voy.* G. Kraemer.
Pisati (G.). *Voy.* E. Paterno.
Ponomareff. *Voy.* J. Wislicenus.
Popoff (A.). Oxydation des acétones, 297.
Popp (O.). Excréments de chauve-souris, 173.
Popp (O.). *Voy.* C. Kraut.
Parter (R.) et Lane. Gaz d'éclairage, 389.
Post (J.). *Voy.* Huebner.
Prentice (E.-H.). Engrais phosphatés, 391.
Prianichnikow (J.). Diméthylpseudopropylcarbinol, 303.
Puchot. *Voy.* Is. Pierre.
Puscher (C.). Enduit noir pour métaux, 357. — Coloration du bois, 373.

R

Reim (Fr.). Hématoxyline, 166.
Reimann. Fixage des couleurs d'aniline sur coton, 384.
Remsen (Ira). Acide parasulfobenzoïque, 137. — Oxydation des acides crésylsulfureux, 322. Action de la potasse sur l'acide sulfobenzoïque, 327.—Acides sulfosalicyliques, 333.
— *Voy.* R. Fittig.
Reynolds (Em.). Action de l'aldéhyde sur les urées primaires, 265.
Rheineck (H.). Sulfates doubles, 240.
Riban. Polymères de l'essence de térébenthine, 6.
Richter (V. de). Dérivés de la benzine, 121.
Ridley (J.-C.). Fer et acier, 388.
Rinne (A.) et B. Tollens. Cyanure d'allyle, 110. — Oxydation de l'alcool allylique, 112.
Ritter (É.). Transformation des matières albuminoïdes en urée, 4, 32.
Ritthausen (H.) et U. Kreusler. Décomposition des matières protéiques, 171.
Roemer (P.). *Voy.* Ad. Strecker.
Rose (H.). Acides sulfoconjugués de la benzine, 310.
Rossi (A.). *Voy.* Ad. Lieben.
Roman (T.). Couleur pour peinture, 389. — Soufre des marcs de soude, 390.
Rudnew (W.). Dinitraniline, 128.

S

Sabanejew (A.). Action de l'eau sur $SbCl^3$, 79.
Sacc. Formation de l'acide gallique, 141.
Sadtler (P.). Azotite cobaltico-potassique, 81.

Digitized by Google

Salet (G.). Recherches spectroscopiques, 195.
Salkowski (H.). Acide chrysamisique, 326.
Sarnow (C.). Acide monochlorocrotonique, 289.
Savalle. Levûres, 385.
Saytzeff (Alex.). Transformation de l'acide succinique en alcool diatomique, 304.
Schaar (Ed.). Conservation du houblon, 368.
Scheerer (Th.). Séparation de la magnésie et des alcalis, 259.
Schertel (A.). *Voy.* Carstanjen.
Scheurer-Kestner (A.) et Ch. Meunier. Chaleur de combustion des houilles, 1, 21.
Schiff (H.). Analyses quantitatives par le spectroscope, 97.— Esculine, 145. — Acide tannique et dérivés, 198. — Analyse organique, 263.
Schimpf. *Voy.* Kachler.
Schloer et Leroux. Colcothar, 365.
Schmidt (E.). Action de $COCl^2$ sur les amides, 100.
Schorlemmer (C.) et R. S. Dale. Aurine, 374.
Schott (Fred.). Ciment de Scott, 360. — Gypse brûlé, 364.
Schreder (J.). Acide oxypicrique, 318.
Schreiner (Ph.). Mélolonthine, 353.
Schroeder (Ad.). Aldéhyde valérique, 117.
Schulze. Oxydation du carbone à l'état d'acide mellique, 291.
Schulze (E.) et M. Maerker. Dosage de $CO^2$, 90.
Schutzenberger (Paul) et Félix de Lalande. Teinture en indigo, 182.
Schwartz (T.). Vinaigre de bois, 391.
Schwarzer (A.). Dosage de $Fe^2O^3$, 260.
Schweitzer (P.). Réduction de $SO^2$, 76.
Senhofer (C.). *Voy.* L. Barth.
Sestini (F.). Pouvoir absorbant du phosphore rouge, 235.
Siemens (C. W.). Fer et acier, 191.
Silva (R. D ). *Voy.* J. M. Crafts. — *Voy.* Ch. Friedel.
Simpson (Wharton). Action de la lumière sur le caoutchouc, 181.
Sintenis (Fr.). Ethers benzyliques, 320.
Skey (W.). Amalgamation de l'or, 177. — Réduction des métaux par les sulfures, 177.
Smith (R. F.). Préparation de l'antimoine, 389.
Smith (Lawrence). Dosage des alcalis dans les silicates, 92.
Smith (Watson). Isodinaphtyle, 333.
Smith. *Voy.* Teschemacher.
Sonstadt (E.). Acétates alcalins, 388.
Spence (P.). Bleu de Prusse, 192.
Spirgatis (H.). Résine fossile, 351.
Springmuhl (Ferd.). Teinture du papier et du cuir, 384.
Staedel (W.). Action du chlore sur le chlorure d'éthyle, 106.
Stammer (C.). Dosage de $CO^2$ dans la fabrication du sucre, 372.
Stein (W.). Outremer, 178.
Stenhouse (J.). Amides de l'orcine, 138. — *Voy.* Duncan.
Stingl (John). Purification des eaux, 372.
Strecker (Ad.) et P. Roemer. Combinaisons diazoïques, 316. — Dérivé de la strychnine, 344.
Swan. Emploi du permanganate de potasse en photographie, 360.

## T

Tamm (H.). Dosage du zinc, 261.— Précipitant du cuivre, 262.
Terry (N. M.). *Voy.* Huebner.
Teschemacher et Smith. Dosage du soufre, 259.
Tessié du Motay. Nitrification de l'ammoniaque, 385. — Fabrication du chlore, 386.
Thomsen (J.). Thermochimie, 63, 67.
Thorpe (E.). Sulfochlorure de phosphore, 234.—Oxychlorure de chrome, 251. — *Voy.* J. Dalziel.
Toczinski (F.). Platinocyanures et tartrates de glucinium, 254.
Toepler. Lavage de la laine, 190.
Tollens (B.). Dosage du chlore, etc, 93.— Transformation de l'alcool allylique en alcool propylique, 112. — Propriétés physiques de l'alcool allylique, 113.
Tollens (B.) et G. Muender. *Voy.* Muender.
Tollens (B.) et A. Rinne. *Voy.* Rinne.
Tribe. *Voy.* Gladstone.
Troost (L.) et P. Hautefeuille. Recherches thermochimiques sur l'acide azotique, etc., 218.—Spectres du carbone, etc., 229.—Volatilisation apparente du silicium, 240.
Tuchschmid (C.). Influence de la température sur le pouvoir rotatoire, 69.— Dosage de la soude libre, 261.
Tuchschmid (C.) et O. Follenius. Solubilité du sulfure de carbone dans l'alcool, 98.

## U, V

Urech (F.). Cyanhydrine de l'acétone, 290.
Vassard (A. P.). Eaux d'égout, 391.

Digitized by Google

Vierordt (C.). Analyses quantitatives par le spectroscope, 96.
Voelker. Principes qui se perdent par le drainage, 354.
Vogt (G.). *Voy.* Ed. Grimaux.

W

Wallach (O.). Action du chloral sur l'aniline, 311.
Walz (J.). Réduction de $SO^4H^2$, 75.
Warrington (R.). Cendre d'os, 72.
Wartha. Recherche du soufre dans le gaz d'éclairage, 260.
Weber (R.). Combinaison d'acide sulfurique et d'acide azotique, 70.
Weddige (A.). Action de SHK sur le chlorure de benzoyle, 329.
Weidl (H.). Base retirée de l'extrait de viande, 173.
Weith. Cyanhydrate de strychnine, 344.
Werigo (A.). Action du perbromure de phosphore sur l'azoxybenzide, 126.
Weselsky (P.). Combinaisons azoïques de la résorcine, 186.
Weyde (van der). Essai du pétrole, 369.
White. *Voy.* Larkin.
Williams (R.-D.). Acides bromonitrophénylsulfureux, 311.
Williams (W.-M.). Acier brûlé, 176.
Wislicenus (J.) et Ponomareff. Action des métaux sur l'iodure d'acétyle, 286.
Woelz (Ad.). Acide dibromophénylsulfureux, 312.
Wolters (W.). Chlorure d'éthyle monochloré, 278.
Wreden (Fel.). Acide camphorique, 154.
Wright (A.). Densité de HBr et HI, 75. —Action de HBr sur la codéine, 343.
Wright (J.). Imperméabilisation des étoffes, 391.
Wright et C. Piesse. Hespéridène, 308.
Wroblewsky (E.). Dibromotoluènes isomériques, 132. — Bromotoluidines, 133.

Z

Zettnow (Em.). Oxychlorure de chrome, 79. — Combinaisons de l'acétate de soude avec l'eau, 105. — Acide chromique, 250.—Chrome cristallisé, 251.
Zincke (Th.). Hydrocarbures aromatiques, 141.— Benzophénone, 319. — *Voy.* A. Kekulé.
Zorn (M.). Action des hydracides sur les bases des quinquinas, 347.
Zotta (V. de). *Voy.* Ed. Linnemann.
Zwenger (Cons.). *Voy.* Fr. Ernst.

## Articles sans nom d'auteur.

Teinture de coton en bleu opale, 183.— Fabrication du sulfate de fer, 365. — Récipient à glace, 367. — Emploi du tannin dans le traitement du vin, 368. —Teinture des plumes, 374. — Safranine, 383.

FIN DE LA TABLE ALPHABÉTIQUE DES AUTEURS.

Digitized by Google

# TABLE ANALYTIQUE DES MATIÈRES

(TOME SEIZIÈME, NOUV. SÉRIE, 2e SEMESTRE 1871)


A

Acétal. Présence dans l'alcool brut, 274.
Acétates alcalins. Fabrication, 388.
— de butyle, 116.
— céroso-cérique, 86.
— de potasse. Électrolyse, 272.
— de soude combin. avec l'eau, 105.
Acétones. Leur oxydation, 297.
Acétone. Cyanhydrine, 290, 298. — Dérivés chlorés, 298. — Transformation en acide lactique, 292.
Acétone-sulfites, 106.
Acétylénure de cuivre. Action de $C^2H^2I^2$, 278.
Acides. Monochlorures des acides diatomiques, 101. — Formation des acides sulfoconjugués, 126.
Acide acétique. Électrolyse de ses dérivés, 105; 272.
— acétone-sulfureux, 106.
— acrylique par oxydation de l'alcool allylique, 112.
— allanique, allantoïque et allanturique, 268.
— arsénique. Action de HCl, 71.
— aspartique dérivé des matières protéiques, 171.
— azoteux. Préparation, 236. — Existence et rôle dans le sol, 355.
— azotique. Combinaison avec $SO^3$, 70. — Dosage, 91. — Phénomènes calorifiques qui accompagnent son introduction dans les mat. organiques, 218. — Formation des composés organiques qui en dérivent, 223. — Préparation par oxydation de l'ammoniaque, 385.
— benzoïque. *Voy.* Acides bromo- et iodo-benzoïque, sulfobenzoïque, thiohydrobenzoïque.
— benzhydryle-benzoïque, 141.
— benzoyle-benzoïque, 143.
— bromhydrique. Densité, 75.
Acide bromobenzoïque. Transf. en acide isophtalique, 134. — Acide bibromé, 135; — bibromonitré, 136; — bibromamidé, 137. — Action de $PCl^5$, 322.
— bromocrésylsulfureux α, 129; — β, 321.
— bromophénylsulfureux (bi-), 311, 312.
— butyrique de diverses origines, 117.
— camphorique. Préparation, 154.
— camphoronique, 339.
— carbonique. Dosage dans les eaux, 89, 90; — dans les gaz de saturation de la fabrication du sucre, 372.
— chloracétique (tri-) et ses sels, 285.
— chlorhydrosulfurique $SO^3HCl$. Réaction sur les dérivés de la benzine, 126.
— clorocrotonique (mono-) et dérivés, 289.
— — (tri-), 288.
— chlorométhylsulfureux (tri-). Produits de décomposition, 104.
— chromique. Préparation et densité, 250.
— chrysanisique. Propriétés, 325. — Constitution et formation, 326.
— chrysophanique, 59.
— citrique. Action de HBr et de HI, 304. — Recherche de l'acide tartrique, 370.
— crésylsulfureux, 129. — Acide ortho, 321. — Oxydation, 322. — Dérivés de l'acide bromé β, 321.
— cyanacétique. Électrolyse, 105.
— cyanique. Constitution, 99.
— diazobenzolsulfureux, 317.
— diéthylidène-lactamique, 299.
— dioxybenzoïque dérivé de l'acide disulfobenzoïque, 334. — Dérivés bromés, 335. — Note de M. *Ascher* sur cet acide, 336.
— diphénylsulfureux, 323. — Acide disulfureux, 324.
— érucique, 307.


Digitized by Google

Acide éthyldiacétique. Préparation. Action de $PCl^5$, 107.
— éthylène-protocatéchique, 332.
— éthylprotocatéchique (di-), 331.
— ferrique, 246.
— formique naissant, 305.
— franculique, 338.
— gallique. Formation, 141. — Relations avec le tannin, 199. *Voy.* Gallate d'éthyle.
— gluconique. Basicité, 120.
— glutamique, dérivé des matières protéiques, 171.
— hydrophtalique. Action de IH, 141.
— hypoazotique. *Voy.* Oxyde (per-) d'azote.
Acides iodobenzoïques isomériques, 137.
Acide iodhydrique. Densité de ses solutions, 75.
— isophtalique par acide bromobenzoïque, 134.
— lactique par acétone, 292. — Acide diéthylidène-lactamique, 299.
— lactonique. Basicité, 120.
— mellique par oxydation du charbon, 291.
— méthoxybenzoïque (bi-), 144.
— méthylène-protocatéchique, 332.
— méthyliséthionique, 105.
— méthylprotocatéchique (di-), 330.
— molybdique, dosage, 91.
— muconique. Dérivé bromé d'addition, 305.
— naphtoïque. Oxydation de l'acide α, 338. — Aldéhyde correspondante, 337.
— nitrophtalique (di-), 326.
— nitroxybenzoïque (di-), 326.
— oxalique. Action sur le phénol, 378, — sur le naphtol, 379.
— oxalurique. Synthèse, 270.
— oxybenzoïque. Acide dinitré par acide chrysanisique, 326. — Ses dérivés, 327. — Transformation en acide protocatéchique, 329. *Voy.* Acide dioxybenzoïque.
— oxycamphoronique, 341.
— oxyprotique (styphnique). Identité avec la trinitrorésorcine, 218.
— parabanique. Synthèse, 3.
— phénylsulfureux. Dérivé de l'acide sulfanilique, 127. — Acide nitré, 310. — Dérivés bibromés et nitrés, 311, 312.
— phlorétique. Constitution, 147.
— phosphorique. Dosage, 90.
— pipéronylique. Synthèse. Constitution, 331.
— pseudo-urique sulfuré, 266.
— protocatéchique dérivé de l'acide oxybenzoïque, 329. — Dérivés éthyliques, méthyliques, 320; — éthyléniques et méthyléniques, 331, 332.
Acide pyrogallique. Action de l'anhydride phtalique, etc., 184, 380.
— pyruvique. Action de $SO^3$, 5.
— quartéthylique chloré, 108. — Acide non chloré, 109.
— rosolique. Rech. de M. H. Fresenius, 375. — Par acide oxalique et phénol, 378.
— sarcolactique, 173.
— silicopropionique, 276.
— styphnique. *Voy.* Ac. oxyprotique.
— succinique. Transf. en alcool diatomique, 304.
— sulfazotés. Rech. de M. Claus, 76.
— sulfhydrique. *Voy.* Hydrogène sulfuré.
— sulfobenzoïque. Acide parasulfobenzoïque, 137. — Action de la potasse, 327. — Acide disulfobenzoïque et sa transformation en acide dioxybenzoïque, 334.
— sulfoconjugués des phénols, 8, 53. — Leur formation, 126; — de la nitro-benzine, 310.
— sulfodichloranthracénique, 154.
— sulfohydrocinnamique, 148.
— sulfosalicyliques isomériques, 333.
— sulfureux. Réduction par les métaux, 76. — Action de $PtCl^4$, 82. — Combinaison avec les phosphates, etc., 235. — Fabrication, 388.
— sulfurique. Combin. avec l'acide azotique, 70. — Réduction par l'amalgame de zinc, 75. — Préparation, 190, 388. — Concentration, 392.
— tannique. *Voy.* Tannin.
— tartrique. Recherches dans l'acide citrique, 370.
— tétracrylique, 109. — Chloré, 108.
— tétrolique, 109.
— thiohydrobenzoïque. Formation, 328.
— thymolsulfureux bromé, 324.
— trithionique. Formation, 77.
— urique. Dérivés (M. *Nenki*). Essai de synthèse; acide sulfopseudo-urique, 266. — Rech. de M. *Mulder*, 267.
Acier. Acier brûlé, 176. — Fabrication, 191, 192, 388.
Aconitine. Préparation et propriétés, 342. — Action sur l'économie, 352.
Acridine. Rech. de MM. *Graebe et Caro*. Préparation, propriétés, sels, 161. — Dérivés nitrés, 162. — Hydracridine, 163.
Acroléine-ammoniaque. Distillation sèche, 289.
Alcalis. Dosage dans les silicates, 92. — Séparation de la magnésie. 259.
Alcaloïdes. Periodures, 169. — Bases de l'opium (O. *Hesse*), 344; — leurs réactions distinctives, 347.
Albuminoïdes (substances). Transf. en urée, 4, 32. — Dérivés de l'albumine

Digitized by Google

(*O. Loew*), 170. — Leucine qui en dérive, 171; — acides aspartique et glutamique produits par leur décomposition, 171. — Recherches de MM. Hlasiwetz et Habermann, 348.
Alcools. Transformation des glucoses en alcools mono- et hexatomiques, 38.
Alcool. Titrage par $CS^2$, 98. — Nouveau réactif, 265. — Produits de distillation de l'alcool brut, 273, 274.
— allylique. *Voy.* Allyliques (combin.)
— butylique normal et dérivés, 115.
— hexylique dérivé des glucoses, 40.
— isopropylique dérivé des glucoses, 39.
Aldéhydes. Leur action sur les urées, 265.
Aldéhyde acétique. Sa présence et celle de ses polymères dans l'alcool brut, 273. — Ses modifications polymériques, 274. — Action du chlore, 287. — Action de $PCl^5$ sur la dichloraldéhyde, 284.
— monochlorée, 279.
— naphtoïque, 337.
— protocatéchique, 332.
— valérique. Rech. de M. Ad. *Schroeder*, 117. — Action du chlore, 117. — Sulfo- et sélénio-valéraldéhyde, 118.
— Valéraldine, carbovaléraldine, valéraldéhyde-ammonium, 119.
Alizarine. Constitution (*Petersen*), 155. — Rech. de M. *Perkin*, 188. — Son aptitude à remplacer la garance, 189. — Impression en alizarine artificielle, 381.
Allantoïne. Rech. de M. *Mulder*. Préparation, 267. — Nitrate, 268. — Acide allanique, 268; — acide allanturique, 269; — acide allantoïque, 270. — Combin. potassique, 270.
Alliages. Pb et Hg; Pb et Pd, etc., 79. — Alliage pour coussinet, 82.
Allotropiques (transf.) du phosphore, 8.
Allumettes suédoises, 370.
Allylène dichloré, 288.
Allyliques (combin.). Cyanure, 110. — Transf. de l'alcool allylique en alcool propylique, 112. — Oxydation de l'alcool allylique, 112. — Point d'ébullition et densité de l'alcool allylique, 113. — Constitution des combin. allyliq. (*Géromont*), 113. — Alcool dérivé de la dichlorhydrine, 292. — Trichlorure, 292. — Mercurallyle, 293. — Diallyle, 293.
Amalgamation. Influence du soufre, 177.
Amalgames de K et Na, 237.
Amides. Action de $COCl^2$, 100.
— chlorocrotonique, 290.
Amidochromate de potassium, 248.
Amidorcine (tri-), 138.
Amidorésorcine, etc., 318.
Amines. Déterm. de l'hydrogène typique, 263.
Ammoniaque. Transf. en acide azotique, 385; — extraction des eaux ammoniacales, 390.
Amylène. Action de AzOCl, 150. — Amylène dérivé du diméthyléthylcarbinol, 301.
Anhydride phtalique. Son action sur les phénols, 377.
Aniline. Action du chloral, 311. — Aniline pour noir, 382. *Voy.* Colorantes (mat.) et Teinture.
Anthracène. Dérivés; acides disulfodibromanthracéniques, 152, et disulfodichloranthracéniques, 154.
Antimoine. Spectre, 229. — Extraction, 389.
Apocodéine, 168.
Argent. Alliage avec Pb, 79.
Argiles réfractaires : composition, 366.
Arséniates et arsénites. Combin. avec $SO^2$, 236.
Arsenic. Spectre, 229.
Aurine, 374, 378.
Azoïques (combin. di-). Action des sulfites, 316.
Azorésorcine (di-), 186; — (tétra-) et dérivés, 187.
Azorésorufine (di-), 186; — (tétra-), 187.
Azotates. Leur origine dans les eaux, 72. — Déperdition par le drainage, 354.
Azote. Absorption par les plantes, 2. — Spectre, 229.
Azotite cobaltico-potassique, etc., 81.
— d'iridium, 82.
Azoxybenzide. Action de $PBr^5$, 126.

## B

Baryte. Fabrication, 357.
Bases éthyléniques. Préparation, 278.
— de l'extrait de viande, 173.
— du platine, 203.
Benzamide. Action de $COCl^2$, 100.
Benzine. Constitution de ses dérivés (V. *Richter*), 121. — Ses acides sulfoconjugués, 310.
Benzoate d'argent. Action du brome, 135.
— de baryum. Action du soufre, 314.
Benzonitrile bromé, 328.
Benzophénone isomérique, 319.
Benzyliques (éthers), 320.
Benzyletoluène. Oxydation, 141.
Benzylurée (mono-), 133.
Bétaïne phosphorée, 272.

Digitized by Google

Bismuth. Sulfates, 252.
Biuret. Formation, 100.
Bleu de Prusse. Préparation, 192.
Bois. Conservation, 369. — Coloration, 373.
Bore. Spectre, 229. — Volatilité apparente, 240.
Bornésite, 308.
Brésiline, 167.
Brome. Dosage, 93. — Couleur, 238. — Spectre, 229. — Extraction des résidus, 284.
Bromobenzine (bi-). Constitution, 122.
Bromobenzoate d'éthyle, 328. — Amide, 329.
Bromochromate de potassium, 249.
Bromochrysène, 159.
Bromodiéthyline, 296.
Bromonitrobenzine, 122.
Bromophénate d'éthyle, 7.
Bromopicrine. Décomposition, 282.
Bromotoluène. *Voy.* Toluène.
Bromure d'allyle. Action de HBr, 113.
— de butyle, 115.
— de carbone (tétra-), 282.
— de phosphore, 233.
— de silicium (hexa-), 244.
— de triméthylène, 114.
Bryonicine, 4, 42.
Butylamine, 116.
Butylène, 115.
Butylglycol dérivé de l'acide succinique, 304.
Buxine, 348.

C

Cacao. Présence du cuivre, 33.
Cadmium. Chaleur de combustion, 61.
Camphoriques (combin.). Rech. de M. *Kachler*, 339.
Caoutchouc. Action de la lumière, 181. — Enduit pour métal, 191. — Mat. sucrée dans le caoutchouc de Bornéo, 308. — Régénération, 387.
Carbonate d'ammonium. Dissociation, 215.
— de benzyle, 134.
Carbone. Absorption des gaz, 73. — Spectre, 229. — C. des météorites, 237. — C. provenant de la décomp. de CO par le fer, 238. — Oxydation : acide mellique, 291.
Carbonéine du naphtol, 379.
Carnine, 173; — combinaison, 174; — transformation en sarcine, 175.
Cathartine, 58.
Cendres d'os. Solubilité, 72.
Cérite. Rech. de M. *Erk*, 84.
Cérium. Séparation, 84.
Céruléine et Céruline, 185.
Chaleur. *Voy.* Thermochimie.
Charbon. *Voy.* Carbone.
Chaux hydrauliques. Durcissement, 364.
Chloracétones, 297.
Chlobacétates (tri-), 286.
Chloral. Action de l'aniline, 311.
— crotonique, 287.
Chloraldéhyde (di-). *Voy.* Aldéhyde.
Chlorate de potassium. Décomposition, 238.
Chlore. Dosage, 93. — Préparation, 191, 386, 392. — Spectre, 229.
Chlorhydrines (di-) isomériques, 111, 291. — Préparation, 296.
— mixtes, 295.
— de la glycérine, 295; — du propylène, 295.
Chlorochromate de potassium. Action de l'ammoniaque, 248.
Chloroforme. Action de l'acide nitrique, 271. — Action du brome, 283.
Chloronitrobenzines, 123.
Chloronitrophénol, 317.
Chlorure d'acétylène (tétra-), 285.
Chlorures d'acides diatomiques, 101.
Chlorure d'allyle (tri-). Action du chlore, 292.
— d'antimoine (tri-). Action de l'eau, 79.
— de benzine (hexa-), 309.
— de benzoyle. Action de SHK, 329.
— de bromobenzoyle, 322.
— bromophénylsulfureux, 128.
— de butyle, 114, 115.
— de carbone. Dérivés, 281.
— de cérium. Electrolyse, 87.
— de chlorocrotonyle, 290.
— cuivreux. Composition, 25.
— d'éthyle. Action du chlore, 106, 278.
— — chloré, 278.
— éthyloxalique, 101.
— d'isopropyle. Action du chlore, 3.
— de nitrosyle. Action sur la naphtaline; sur l'amylène, 149.
— de phosphore (tri-). Action de l'eau, 71. *Voy.* Oxy- et sulfochlorure.
— de platine (per-). Action de $SO^2$, 82.
— de propyle, 114.
— de silicium. Décomposition. Sesquichlorure, 241; — protochlorure, 241; — oxychlorure, 243; — hexachlorure, 244.
— de sodium. Préparation, 191.
— de soufre (bi-), 234.
— de tollylène et dérivés, 193.
Chocolat. Présence du cuivre, 33.
Chromate d'oxychlorure de chaux, 79, 251.
Chrome cristallisé, 251.
Chrysène et dérivés, 158. — Constitution, 160.
Chrysophanine, 60.
Chrysoquinone, 159. — Chrysohydroquinone, 160. — Dérivés chlorés et nitrés, 160.

Digitized by Google

Ciments. Ciment de Scott, 360; — propriétés du gypse calciné, 364; — chaux hydraulique, 364.
Cinchonine. Action des acides, 347.
Cobalt. Azotites doubles, 81; — combin. hexatomiques, 252; — poids atomiques, 253.
Cobalticyanures d'alcaloïdes, 253.
Cochenille. *Voy.* Colorantes (mat.),
Codéine. Action de $ZnCl^2$, 168.— Action de HBr, 343.
Colcothar. Fabrication, 365.
Colorantes (mat.). Dosage par le spectroscope, 96, 97; — mat. bleue de l'ésérine, 168; — nouvelle classe de mat. colorantes, par *Ad. Bayer* (galléine, fluorescéine, phtaléines, etc.), 184, 377; — mat. dérivées de la résorcine, 186; — aurine, 374; — mat. color. de la cochenille, 376; — noir d'aniline, 382; — saffranine, 383; — extrait de garance, 386; — violet d'aniline, 389; — emploi de l'oxyde et du chlorure de manganèse pour la peinture, 389.
Coton. Blanchiment, 192.
Couleurs. Changements par la chaleur, 228.
Créatinine. Extraction de l'urine, 352.
Crésylsulfites (bromo-) α et β, 130.
Crotonitrile (cyanure d'allyle), 110.
Cryptopine, 346.
Cuivre. Présence dans le cacao, 33; — alliage avec Zn, 79; — dosage dans le laiton, 93;— nouveau réactif, 262.
Cyanacétone, 290, 299.
Cyanate de potassium. Préparation, 192.
Cyanhydrine de l'acétone, 290.
Cyanoforme, 271.
Cyanogène. Recherches thermo-chimiques, 220.
Cyanure d'allyle, 110.
— de butyle, 116.
— de glucinium, 255.
— rouge. *Voy.* Ferricyanure.

## D

Dambonite et dambose. Dérivés nitrés, 301.
Densité des oxydes et de leurs éléments, 62.
Diallyle. Préparation, 293.
Diazobenzol. Action des sulfates, 303.
Didyme. Séparation, 84.
Diméthyle-pseudopropyle-carbinol, 303.
Dinaphtyle (iso-), 338.
Diphényle. Préparation, 323; — dérivés, 323.
Diphényle-méthane. Oxydation, 141.
Dissociation du carbamate d'ammonium, 215.
Drainage. Déperdition des azotates, 354.
Dynamique chimique (Gladstone et Tribe), 217.

## E

Eau. Déterm. dans les sels, 120.
Eaux. Origine des nitrates, 72; — dosage de $CO^2$, 89, 90; — purification des eaux potables, 372.
Eaux d'égouts. Utilisation, 199, 391.
Electrolyse du chlorure de cérium, 87; — des produits de substitution de l'acide acétique, 105; — recherches électro-chimiques, 216; — dosage électro-chimique des métaux, 262;— électrolyse de l'acétate de potassium, 272.
Eléments. Leur densité comparée à celle des oxydes, 62.
Encens ou oliban, 351.
Engrais. Eaux d'égouts, 190, 391;— engrais phosphatés, 391.
Erythrite. Bromhydrate. Nitroérythrite, 301.
Esculine. Constitution, 145.
Ésérine. Mat. color. bleue qui en dérive, 168.
Essence de géranium, 164.
— d'écorces d'oranges. Oxydation, 308.
— de térébenthine. Polymères, 6; — Action du phosphore, 169.
Etain. Spectre, 198, 229.
Etamage galvanoplastique, 189.
Ether. Recherches sur l'éther bichloré (*Abeljanz*), 279.
Ethers azoteux. Constitution, 125.
— benziliques, 320.
Ether éthylbutylique, 115.
— phénylique. Préparation, propriétés, 313; — dérivés nitrés et bromés, 314; — éther diphénylique et dérivés, 314.
Ethylcarbinol (tri-), 303.
Ethyldiacétamide, 110.
Ethyléniques (bases). Préparation, 278.
Ethylphosphine (tri-). Préparation et propriétés de son oxyde, 43.
Eugénates de méthyle et d'éthyle. Oxydation, 144.
Eugénol. Recherches de *Græbe* et *Borgemann*, 144.
Excréments de chauve-souris, 173.
Explosives (mat.). Précautions à prendre, 369.
Extrait de viande. Base qu'elle renferme, 173.

Digitized by Google

F

Fer. Fer brûlé, 176;— fabrication, 191, 192, 388 ; — dosage volumétrique, 260.
Ferricyanure de potassium. Emploi dans l'analyse, 93; — en photographie, 359.
Fluor. Spectre, 229.
Fluorescéine et fluorescine. 185, 380.
Fluorure d'ilménium, 258.
— de niobium, 257.
— de silicium (sous-), 242; — hexafluorure, 244.
Fulminate de mercure. Précautions à prendre, 369.

G

Gallate d'éthyle, 139.
— d'amyle, 140.
Galléine et galline, 184, 380.
Garance. Extrait, 386.
Gaz. Absorption par le charbon, 73 ; — spectre des gaz simples, 228.
— d'éclairage, 389.
Géraniène, géraniol, 164.
Glace. Récipient économique, 367.
Glucinium. Tartrates et platinocyanures, 234.
Glucose. Transformation en alcools, 7, 38.
Glycérate d'éthyle, 297.
Glycérine. Recherches de M. *L. Henry*, 295; — dérivés mixtes, 295; — nitroglycérine, 869;— purification, 390.
Glycol butylénique, 304.
— tollylénique, 193.
Glycolate diéthylique, 297.
Gypse. Propriété hydraulique, 364..

H

Hématéine, 167.
Hématoxyline et dérivés, 166.
Hespéridène. Oxydation, 308.
Houblon. Extrait, 368 ; — conservation, 368.
Houille. Chaleur de combustion, 1, 21.
Huile de pépins de raisins, 307.
Hydracridine, 163.
Hydrate ferrique, 247.
Hydrocarbures. Nouvelle classe d'hydrocarbures (*Zincke*), 141. — Action des vapeurs d'eau régale, 149.— Pyrène, 157.—Chrysène, 158.—Nouveau mode de formation, 314.
Hydrocotarnine, 346.
Hydrogène. Dosage de H typique, 263.
— sulfuré. Dosage, 91. — Préparation, 234. — Décomposition par la chaleur, 235.
Hydroquinone. Action de l'anhydride phtalique, 380.
Hydrures d'amyle (quintanes) isomériques, 300.
— de pyrène, 158.

I

Ilménium. Recherches de M. *Hermann*, 256.
Imperméabilité des étoffes, 391.
Impression. *Voy.* Teinture.
Incinération, 262.
Indigo. Impression et teinture, 182.
Indium. Chaleur de combustion, 61. — Recherches de M. *J. Buyer*. Préparation, séparation à l'état de sulfite, 88.
Iode. Dosage, 93. — Couleur, 228. — Spectre, 229.
Iodhydrines mixtes, 295.
Iodochromate de potassium, 248.
Iodoforme. Action du brome, 283.
Iodomercurate cuivreux, 74.
Iodonitrobenzine, 124.
Iodures. Sur quelques periodures inorganiques (de potassium, de cuivre, de mercure), 73. — Periodures organiques, 169.
Iodure d'acétyle. Action des métaux, 286.
— de butyle, 115. — Action du zinc-méthyle, 300.
— d'éthylène. Action de l'acétylénure de cuivre, 278.
— de méthylène. Préparation, 285. — Action du zinc-méthyle, 300.

L

Laine. Lavage, 190. — Blanchiment, 192.
Laiton. Analyse, 93.
Lanthane. Séparation, 85.
Laudanine, laudanosine, 346.
Leucaurine, 378.
Leucine des matières protéiques, végétales, 171.
Leucoline dans la naphtaline brute, 384.
Levure. Analyse des cendres, 263. — Son élimination des tonneaux, 371. — Fabrication et conservation, 385.

Digitized by Google

M

Magnésie. Influence de la calcination sur ses propriétés thermo-chimiques, 225, 227. — Séparation, 259.
Magnésium. Chaleur de combustion, 61.
Manganate de potassium (per-). Emploi en photographie, 360.
Mélolonthine, 353.
Mercurallyle. Réaction, 293.
Mercure. Alliage avec le plomb, 78.
Métal pour coussinet, 190.
Métaldéhyde dans l'alcool brut, 273. — Formation et propriétés, 275.
Métaux. Réduction des métaux par les sulfures, 177.—Enduit au caoutchouc, 191. — Séparation de leurs silicates, 192.— Dosage électro-chimique, 262. — Dépôt d'une couche noire durable, 357. — Vernis, 391.
Méthyléthylcarbinol. Amylène qui en dérive, 301.
— pseudo-propylcarbinol (di-), 303. *Voy.* Triméthylcarbinol.
Méthylphosphines, 102; — (mono-), 103; — (bi-), 104.
Mordants. *Voy.* Teinture.

N

Naphtaline. Dérivés, 150, 155, 337, 338; — brute, 384.
Naphtazarine, 155.
Naphtoate de baryte. Distillation, 337.
Naphtol. Action de l'anhydride phtalique, 379; — de l'acide oxalique, 379; — de l'acide pyromellique, 379.
Narcotine, 345.
Névrine phosphorée, 272.
Nickel. Poids atomique, 253.
Nickelocyanure de strychnine, 254.
Niobium. Recherches de M. *Hermann*, 256.
Nitracétanilide (di-), 128.
Nitracridines, 162.
Nitramidonaphtaline, 150.
Nitraniline (di-), 128.
Nitrés (corps). Constitution, 125. — Phénomènes qui accompagnent leur formation (*Berthelot*), 223.
Nitrification de l'ammoniaque, 385.
Nitrine (di-) du propylène, 294.
Nitrobenzine (di-), 129. — Acide sulfo-conjugué, 310.
Nitrochlorure de carbone (di-), 281.
Nitrochrysène, 159.
Nitrocitraconanile (di-), 129.
Nitroglycérine, 369.
Nitronaphtalines, 150.
Nitropyrène, 157.
Nitrorésorcine, 188. — Trinitrorésorcine ou acide oxypicrique, 318.
Nitrothymol (di-), 325.
Noir d'aniline, 382.

O

Olibène, 351.
Ombelliférone. Dérivés acétiques, 146.
Opium (alcaloïdes) (*Hesse*), 344.
Or. Alliage avec Pb, 79.—Absorption du soufre, 177.
Orcine. Dérivés amidés, 138.
Outremer. Constitution, 178.
Oxalate de cérium, 86.
— d'éthyle. Action sur l'urée, 3.— Action de l'amalgame de sodium, 293.
Oxybromochlorure de phosphore, 233.
Oxychlorure d'antimoine, 80.
— de bore, 244.
— de carbone. Action sur les amides, 100.
— de chrome, 79, 255.—Action de $AzH^3$, 249.
— de phosphore. $PO^2Cl$ et $P^2O^3Cl^4$, 231. — Cristallisation de $POCl^3$, 233.
— de silicium, 243.
— de titane, 244.
— de zirconium, 244.
Oxydation par $Cr^2O^3$, 386.
Oxydes. Leurs densités, 62.
Oxyde d'azote (per-). Phénomènes calorifiques qui accompagnent sa transformation en acide azotique, 218.—Préparation, réactions, 230.
— de cadmium. Propriétés thermo-chimiques, 227.
— de cérium. Composition, 86.
— de chrome comme oxydant, 386.
— de fer des battitures, 25.— Hydrate, 247.— *Voy.* Colcothar.
— d'ilménium, 257.
— de niobium, 256.
— de phénylène. *Voy.* Ethers.
— de triéthylphosphine, 43.
Oxythymoquinone (mono- et bi-), 152.

P

Palladium. Alliage avec plomb, 78.
Papavérine, 345; — (nitro-), 346.
Papier. Teinture, 384.
Paraffine à point de fusion élevé, 309.
Paraldéhyde dans l'alcool brut, 273. — Formation et caractères, 275.
Pétrole. Inflammabilité, 369.
Phénate d'éthyle bromé, 7.
Phénols. Matières colorantes dérivées des phénols (*Ad. Bayer*), 184, 377.

Digitized by Google

Phénol. Faits relatifs au phénol (*Girard et de Laire*), 8, 55.—Dérivés chloronitrés, 317. — Essai, 368. — Matières colorantes nouvelles, 377. — Action de l'anhydride phtalique, 378; — de l'acide oxalique (ac. rosolique), 378.
Phénylacétones. Oxydation, 297.
Phénylènediamine (nouvelle), 314.
Phloroglucine. Action de l'anhydride phtalique, 381.
Phosphate. Combin. avec $SO^2$, 235. — Fabrication, 388, 390.— Engrais, 391. — de baryum. Emploi, 369.
Phosphines. Oxyde de triéthylphosphine, 43. — Ph. primaires et secondaires, 102. — Action de l'acide chloracétique sur la triméthylphosphine (bétaïne phosphorée), 273.
Phosphore. Etats allotropiques (*Lemoine*), 6, 8. — Action sur l'essence de térébenthine, 169.— Spectre, 197, 229. — Pouvoir absorbant du phosphore rouge, 235.
Photographie. Emploi du cyanure rouge, 359;— du permanganate de potasse, 360.
Phtaléines du phénol, 378; — du naphtol, 379; — de la résorcine, 380; — de l'hydroquinone, 380; — pyrogallique, 380.
Phtaline, 378.
Pierre lithographique artificielle, 391.
Pipérine. Dérivés (*Brühl*), 305.
Pipéronal. Action de HCl, 332.
Platine. Bases ammoniacales et leurs sels. Platosamine, 203.—Platoso-sémidiamine, 207. — Platoso-monodiamine, 212.
Platinocyanure de thallium, 87.
— de glucinium, 254.
Plomb. Alliages, 78.
Plumes. Teinture en rouge, 374.
Pouvoir rotatoire. Influence de la chaleur, 69.
Propylénique (combin ). Recherches de M. *Henry*, 294.
Protéiques (mat.). *Voy.* Albuminoïdes.
Protopine, 346.
Pyrène et dérivés, 157.
Pyrocatéchine. Action de l'anhydride phtalique, 380.
Pyrites. Traitement pour la préparation du chlore et du sulfate de soude, 392.
Pyromellitéine, 379.

## Q, R

Quinine. Action des hydracides, 348.
Quinones du thymol, 150; — du chrysène, 159.
Quinquina. Essai des écorces, 373.
Quintanes. $C^5H^{12}$ isomériques, 300.
Résine fossile, 351.
Résorcine. Dérivés azoïques. Diazorésorufine, diazorésorcine, etc., 186; — tétrazorésorcine, 187; — nitrorésorcine, 188. — Identité de la résorcine trinitrée avec l'acide oxypicrique, 318; — dérivés, amidés, 318. — Action de l'anhydride phtalique, 380.
Ruficoccine, 376.

## S

Saffranine, 383.
Sarcine. Formation par la carnine, 175.
Sélénium. Spectre, 196, 229.
Sels. Déterm. de l'eau de cristallisation, 120.
Séné, 58.
Silicate. Dosage des alcalis, 92.
— d'éthyle. Produits de réduction et dérivés, 276.—Action du zinc-éthyle. 276.
Silicium. Spectre, 198, 229. — Volatilisation apparente, 240.
Silicium-éthyle. Ses degrés d'oxydation, 277.
Silicodiéthylacétone, 277.
Silicoheptyliques (composés), 277.
Soude. Fabrication, 92, 382, 392. — Dosage en présence du carbonate, 261.
Soufre. Spectre, 195, 229.—Dosage, 259. — Recherche dans le gaz, 260. — Action sur les sels organiques, 315.— Extraction des marcs de soude, 390.
Spectre. Essai des matières colorantes par le spectroscope, 96, 97. — Spectroscope enregistreur, 98. — Recherches de M. *Salet*, 195. — Spectre des gaz simples, 228; — du carbone, bore, silicium, titane, 229; — des métalloïdes, 229.
Strychnine. Cyanhydrate, 344. — Base dérivée, 344.
Sucre. Action de l'amalgame de sodium, 7, 38. — Matière sucrée du suc de sapotillier, 7, 36; — du caoutchouc de Bornéo, 308.
Sucre. Combin. avec la chaux, 1, 26.— Procédé Seyfert pour l'épuration des sirops, 371. — Dosage de $CO^2$ dans les gaz de saturation, 372. — Raffinage, 389, 392.
Sulfate de bismuth, 252.
— céroso-cérique, 86; — électrolyse, 87.
Sulfate doubles. Eau de cristallisation, 240.
Sulfates de fer. Fabrication, 365.
— de soude par les pyrites, 392.

Digitized by Google

Sulfhydrate de crésyle α et β, 131.
— de phényle, 128.
Sulfite d'indium, 88.
Sulfobromure de carbone, 283.
— de phosphore, 233.
Sulfochlorure de phosphore, 234.
Sulfoforme, 271.
Sulfovaléraldéhyde, 118.
Sulfures. Réduction de métaux par les sulfures, 177.— Polysulfures alcalins, 238.
— de baryum. Fabrication, 357.
— de bromophényle, 128.
— de carbone. Solubilité dans l'alcool, 98.— Action du brome, 282.
— d'éthyle. Action du soufre, 280; — du mercure, 281.
— d'hydrogène (per-) dérivé de $K^2S^4$, 238.
Synthèse par acide formique, 305.

T

Tannin. Dosage dans l'écorce de chêne, 180. — Dérivés et constitution (*H. Schiff*), 198.— Emploi dans le traitement du vin, 368.
Tartrates de glucinium, 255.
Teinture et impression. Teinture en indigo, 182.— Mordant alumineux, 183. — Teinture en bleu opale, 183. — Teinture du bois, 373; — des plumes, 374; — du papier et du cuir, 384. — Couleurs d'aniline sur coton, 384. — Impression de l'alizarine artificielle, 381.
Tellure. Spectre, 196, 229.
Térébène (tétra-), 6.
Thallium. Platinocyanure, 87.
Thermochimie. Chaleur de combustion des houilles, 1, 21;— du magnésium, du zinc, de l'indium, 61;—de neutralisation (*Thomsen*), 63.—Inexactitudes du calorimètre à mercure, 67. — Influence de la chaleur sur le pouvoir rotatoire, 69. — Phénomènes calorifiques relatifs aux acides azotique et hypoazotique, 218. — Recherches sur la série du cyanogène, 226.— Formation des composés nitriques, 223. — Ether nitrique, nitroglycérine, nitromannite, 224; — poudre-coton, 225; — nitrobenzine, etc., 225. — Influence de la calcination sur les propriétés thermo-chimiques des oxydes, 225, 227. — Influence de la cristallisation, 227.
Thymol. Dérivés quinoniques, 150. — Autres dérivés, 325.—Oxydation, 325.
Thymométhol trinitré, 337.
Thymoquinone et dérivés, 151.
Titane. Spectre, 229.
Tolane par soufre et benzoate de baryte, 315.
Tollylène. Dérivés, 193.
Toluène. Formation, 315.
— bromé. Acides sulfoconjugués, 129, 130; — sulfhydrates qui en dérivent, 131.— Action du sodium sur les deux bromotoluènes, 131. — Toluènes bibromés isomériques, 132.
Toluidines bromées isomériques, 133.
Triméthylcarbinol. Propriétés, 302.
Triéthylcarbinol, 303.
Tungstate de soude. Préparation et densité de ses solutions, 358.

U-Z

Urée. Action de l'éther oxalique, 3. — Préparation par l'albumine, 4, 32. — Action des aldéhydes, 265.
Valéraldéhyde. *Voy.* Aldéhydes.
Vernis pour métaux, 391.
Vin. Emploi du tannin, 368. — Elimination de la levûre, 371.
Vinaigre de bois, 391.
Violet d'aniline, 389.
Viscosité, 8.
Volatilisation des corps solides, 214.
Yttria. Séparation, 83.
Zinc. Chal. de combustion, 61.—Alliage avec Co, 79. — Dosage, 261.
Zirconium. Spectre, 229.

FIN DE LA TABLE ANALYTIQUE DES MATIÈRES.

Paris. — Imprimerie Pillet fils aîné, rue des Grands-Augustins, 5.

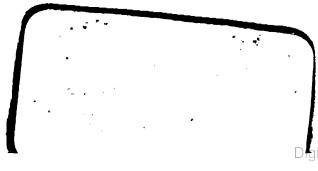
Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google


Digitized by Google